## ORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM Internationales Büro



# Internationales Buro INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation  $^{7}$  :

C07F 5/00, 5/02, 5/06, 7/08, B01J 31/14, 31/16, C08F 4/642, 4/643, 110/06

(11) Internationale Veröffentlichungsnummer:

WO 00/64906

A1 (43) Internationales
Veröffentlichungsdatum:

2. November 2000 (02.11.00)

(21) Internationales Aktenzeichen:

PCT/EP00/03315

(22) Internationales Anmeldedatum:

13. April 2000 (13.04.00)

(30) Prioritätsdaten:

199 17 984.0

21. April 1999 (21.04.99)

DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): TARGOR GMBH [DE/DE]; D-55116 Mainz (DE).

(72) Erfinder; und

- (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): SCHOTTEK, Jörg [DE/DE]; Mühlgasse 3, D-60486 Frankfurt (DE). BECKER, Patricia [DE/DE]; Alpenring 39, D-64546 Mörfelden-Walldorf (DE).
- (74) Anwalt: STARK, Vera; BASF Aktiengesellschaft, D-67056 Ludwigshafen (DE).

(81) Bestimmungsstaaten: AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW, ARIPO Patent (GH, GM, KE, LS, MW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), OAPI Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

#### Veröffentlicht

Mit internationalem Recherchenbericht. Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen Frist; Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen eintreffen.

- (54) Title: CHEMICAL COMPOUND, METHOD FOR THE PRODUCTION THEREOF, AND ITS USE IN A CATALYST SYSTEM FOR PRODUCING POLYOLEFINS
- (54) Bezeichnung: CHEMISCHE VERBINDUNG, VERFAHREN ZU DEREN HERSTELLUNG UND DEREN VERWENDUNG IN KATALYSATORSYSTEM ZUR HERSTELLUNG VON POLYOLEFINEN

#### (57) Abstract

The invention relates to a chemical compound that is neutrally synthesized. The inventive compound can, in conjunction with an organometallic compound, form a novel catalyst system that can be advantageously used for polymerizing olefins. According to the invention, it is possible to attain a high degree of catalyst activity while forgoing the use of aluminum oxane, such as methyl aluminum oxane (MAO), as a cocatalyst.

#### (57) Zusammenfassung

Die vorliegende Erfindung beschreibt eine chemische Verbindung, welche neutral aufgebaut ist. In Kombination mit einer Organometallverbindung kann diese ein neues Katalysatorsystem bilden, welches vorteilhaft zur Polymerisation von Olefinen eingesetzt wird. Hierbei kann auf die Verwendung von Aluminiumoxan wie Methylaluminiumoxan (MAO) als Cokatalysator verzichtet werden und dennoch eine hohe Katalysatoraktivität erzielt werden.

### LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AL	Albanien	ES	Spanien	LS	Lesotho	SI	Slowenien
AM	Armenien	FI	Finnland	LT	Litauen	SK	Slowakei
AT	Österreich	FR	Frankreich	LU	Luxemburg	SN	Senegal
AU	Australien	GA	Gabun	LV	Lettland	SZ	Swasiland
AZ	Aserbaidschan	GB	Vereinigtes Königreich	MC	Monaco	TD	Tschad
BA	Bosnien-Herzegowina	GE	Georgien	MD	Republik Moldau	TG	Togo
BB	Barbados	GH	Ghana	MG	Madagaskar	TJ	Tadschikistan
BE	Belgien	GN	Guinea	MK	Die ehemalige jugoslawische	TM	Turkmenistan
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland		Republik Mazedonien	TR	Türkei
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	ML	Mali	TT	Trinidad und Tobago
BJ	Benin	IE	Irland	MN	Mongolei	UA	Ukraine
BR	Brasilien	IL	Israel	MR	Mauretanien	UG	Uganda
BY	Belarus	IS	Island	MW	Malawi	US	Vereinigte Staaten von
CA	Kanada	IT	Italien	MX	Mexiko		Amerika
CF	Zentralafrikanische Republik	JP	Japan	NE	Niger	UZ	Usbekistan
CG	Kongo	KE	Kenia	NL	Niederlande	VN	Vietnam
CH	Schweiz	KG	Kirgisistan	NO	Norwegen	YU	Jugoslawien
CI	Côte d'Ivoire	KP	Demokratische Volksrepublik	NZ	Neuseeland	zw	Zimbabwe
CM	Kamerun		Korea	PL	Polen		
CN	China	KR	Republik Korea	PT	Portugal		
CU	Kuba	KZ	Kasachstan	RO	Rumänien		
cz	Tschechische Republik	LC	St. Lucia	RU	Russische Föderation		
DE	Deutschland	LI	Liechtenstein	SD	Sudan		
DK	Dänemark	LK	Sri Lanka	SE	Schweden		
EE	Estland	LR	Liberia	SG	Singapur		

Chemische Verbindung, Verfahren zur deren Herstellung und deren Verwendung in Katalysatorsystem zur Herstellung von Polyolefinen

5 Die vorliegende Erfindung beschreibt eine chemische Verbindung, welche neutral aufgebaut ist. In Kombination mit einer Organometallverbindung kann diese ein neues Katalysatorsystem bilden, welches vorteilhaft zur Polymerisation von Olefinen eingesetzt wird. Hierbei kann auf die Verwendung von Aluminiumoxan wie Methylaluminiumoxan (MAO) als Cokatalysator verzichtet werden und dennoch eine hohe Katalysatoraktivität erzielt werden.

Die Rolle von kationischen Komplexen bei der Ziegler-Natta-Polymerisation mit Metallocenen ist allgemein anerkannt (H.H. Brint-15 zinger, D. Fischer, R. Mülhaupt, R. Rieger, R. Waymouth, Angew.

Chem. 1995, 107, 1255-1283).

MAO als bislang wirksamster Co-Katalysator hat den Nachteil in hohem Überschuß eingesetzt zu werden, was zu einem hohen uner-

- 20 wünschten Aluminiumanteil im Polymer führt. Die Darstellung kationischer Alkylkomplexe eröffnet den Weg MAO freier Katalysatoren mit vergleichbarer Aktivität, wobei der Co-Katalysator nahezu stöchiometrisch eingesetzt werden kann.
- 25 Die Synthese von "Kationen-ähnlichen" Metallocen-Polymerisationskatalysatoren, wird im J. Am. Chem. Soc. 1991, 113, 3623 beschrieben. Darin erfolgt die Alkylabstraktion von einer Metallocenalkylverbindung mittels Trispentafluorphenylboran. In EP-A-0 427 697 wird dieses Syntheseprinzip und ein entsprechendes Kata-
- 30 lysatorsystem, bestehend aus einer neutralen Metallocenspezies (z.B.  $Cp_2ZrMe_2$ ), einer Lewis-Säure (z.B.  $B(C_6F_5)_3$ ) und Aluminiumalkylen beansprucht. Ein Verfahren zur Herstellung von Salzen der allgemeinen Form  $LMX^+$   $XA^-$  nach dem oben beschriebenen Prinzip wird in EP-A-O 520 732 offenbart.
- Nachteile der bestehenden alternativen Co-Katalysatorsystemen sind ihre hohe Empfindlichkeit gegenüber Katalysatorgiften und das Problem des "leaching" bei der Trägerung der Katalysatorsysteme.
- Die Aufgabe bestand also darin eine chemische Verbindung mit geringer Koordinationsneigung zu finden, welche die Nachteile des Standes der Technik vermeidet und trotzdem hohe Polymerisationsaktivitäten ermöglicht.

Die vorliegende Erfindung betrifft somit eine chemische Verbindung, ein Verfahren zur deren Herstellung und deren Verwendung in Katalysatorsystem zur Herstellung von Polyolefinen. Ferner betrifft sie ein Katalysatorsystem enthaltend mindestens eine erfindungsgemäße chemische Verbindung als Cokatalysator.

Die erfindungsgemäße chemische Verbindung entspricht der allgemeinen Formel (I),

10 
$$[(R^1) - X - M^1(R^3) - X - (R^2)]_k$$
 (I)

worin

gleich oder verschieden sind und ein Wasserstoffatom, ein Halogenatom, eine borfreie C<sub>1</sub>-C<sub>40</sub>-kohlenstoffhaltige Gruppe wie C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-Alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-Halogenalkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-Alkoxy, C<sub>6</sub>-C<sub>20</sub>-Aryl, C<sub>6</sub>-C<sub>20</sub>-Halogenaryl, C<sub>6</sub>-C<sub>20</sub>-Aryloxy, C<sub>7</sub>-C<sub>40</sub>-Arylalky, C<sub>7</sub>-C<sub>40</sub>-Halogenarylalky, C<sub>7</sub>-C<sub>40</sub>-Alkylaryl, C<sub>7</sub>-C<sub>40</sub>-Halogenalkylaryl oder eine Si(R<sup>4</sup>)<sub>3</sub>-Gruppe bedeutet,

20 R4 eine borfreie  $C_1$ - $C_{40}$ -kohlenstoffhaltige Gruppe wie  $C_1$ - $C_{20}$ -Alkyl,  $C_1$ - $C_{20}$ -Halogenalkyl,  $C_1$ - $C_{10}$ -Alkoxy,  $C_6$ - $C_{20}$ -Aryl,  $C_6$ - $C_{20}$ -Halogenaryl,  $C_6$ - $C_{20}$ -Aryloxy,  $C_7$ - $C_{40}$ -Arylalky,  $C_7$ - $C_{40}$ -Halogenarylalky,  $C_7$ - $C_{40}$ -Alkylaryl,  $C_7$ - $C_{40}$ -Halogenalkylaryl sein kann,

kann gleich oder verschieden zu R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup>, ein Wasserstoffatom, ein Halogenatom, eine C<sub>1</sub>-C<sub>40</sub>-kohlenstoffhaltige Gruppe wie C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-Alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-Halogenalkyl,

C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-Alkoxy, C<sub>6</sub>-C<sub>20</sub>-Aryl, C<sub>6</sub>-C<sub>20</sub>-Halogenaryl, C<sub>6</sub>-C<sub>20</sub>-Aryloxy, C<sub>7</sub>-C<sub>40</sub>-Arylalky, C<sub>7</sub>-C<sub>40</sub>-Halogenarylalky, C<sub>7</sub>-C<sub>40</sub>-Alkylaryl, C<sub>7</sub>-C<sub>40</sub>-Halogenalkylaryl oder eine OSi(R<sup>4</sup>)<sub>3</sub>-Gruppe bedeutet,

35 X gleich oder verschieden ein Element der Gruppe IV, V oder VIa des Periodensystems der Elemente oder eine NH-Gruppe bedeutet,

M<sup>1</sup> ein Element der Gruppe IIIa des Periodensystems der Ele-40 mente bedeutet und

k eine natürliche Zahl von 1 bis 100 bedeutet und

Der Index k ist das Ergebnis von Lewis Säure-Base Wechselwirkun-45 gen der erfindungsgemäßen chemischen Verbindung, wobei diese untereinander Dimere, Trimere oder höhere Oligomere bilden. Insbesondere bevorzugt sind Verbindungen in denen X ein Sauerstoff Atom oder eine NH-Gruppe ist.

Zudem sind besonders bevorzugt Verbindungen in denen  ${\tt M}^1$  Aluminium 5 oder Bor ist.

R¹ und R² sind besonders bevorzugt ein borfreier  $C_1$ - $C_40$ -Kohlenwasserstoffrest, der mit Halogen wie Fluor, Chlor, Brom oder Iod halogeniert, bevorzugt perhalogeniert, sein kann, insbesondere eine halogenierte, insbesondere perhalogenierte  $C_1$ - $C_{30}$ -Alkylgruppe wie Trifluormethyl-, Pentachlorethyl-, Heptafluorisopropyl oder Monofluorisobutyl oder eine halogenierte  $C_6$ - $C_{30}$ -Arylgruppe wie Pentafluorphenyl-, 2,4,6-Trifluorphenyl, Heptachlornaphtyl-, Heptafluornaphtyl-, Heptafluornaphtyl-, 3,5-bis(trifluormehtyl)phenyl-,

15 2,4,6-tris(trifluormethyl)phenyl, Nonafluorbiphenyl- oder 4-(trifluormethyl)phenyl. Ebenfalls bevorzugt für R<sup>1</sup>und R<sup>2</sup> sind Reste wie Phenyl-, Naphthyl-, Anisyl-, Mehtyl-, Ethyl-, Isopropyl-, Butyl-, Tolyl-, Biphenyl oder 2,3-Dimethyl-phenyl. Besonders bevorzugt für R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> die Reste Pentafluorphenyl-, Phenyl-, Biphe-

20 nyl, Bisphenylmethylen, 3,5-bis(trifluormethyl)phenyl-, 4-(trifluor-methyl)phenyl, Nonafluorbiphenyl-, Bis(pentafluorophenyl)methylen und 4-Methyl-phenyl.

R3 ist besonders bevorzugt ein borfreier C1-C40-Kohlenwasser-

- 25 stoffrest, der mit Halogen wie Fluor, Chlor, Brom oder Iod halogeniert, bevorzugt perhalogeniert, sein kann, insbesondere eine halogenierte, insbesondere perhalogenierte  $C_1$ - $C_{30}$ -Alkylgruppe wie Trifluormethyl-, Pentachlorethyl-, Heptafluorisopropyl oder Monofluorisobutyl oder eine halogenierte  $C_6$ - $C_{30}$ -Arylgruppe wie Penta-
- 30 fluorphenyl-, 2,4,6-Trifluorphenyl, Heptachlornaphtyl-, Heptafluornaphthyl-, Heptafluortolyl-, 3,5-bis(trifluormehtyl)phenyl-, 2,4,6-tris(trifluormethyl)phenyl, Nonafluorbiphenyl- oder 4-(trifluormethyl)phenyl. Ebenfalls bevorzugt für R³ sind Reste wie Phenyl-, Naphthyl-, Anisyl-, Mehtyl-, Ethyl-, Isopropyl-, Butyl-,
- 35 Tolyl-, Biphenyl oder 2,3-Dimethyl-phen yl. Besonders bevorzugt für R³ sind die Reste Mehtyl-, Ethyl-, Isopropyl-, Butyl-Pentaflu-orphenyl-, Phenyl-, Biphenyl, Bisphenylmethylen, 3,5-bis(tri-fluor-methyl)phenyl-, 4-(trifluor-methyl)phenyl, Nonafluorbiphenyl-, Bis(penta-fluorophenyl)methylen und 4-Methyl-phenyl.
- 40 Nicht einschränkende Beispiele zur Verdeutlichung der Formel I (können auch unfluoriert sein):

$$F_3C \xrightarrow{H} \xrightarrow{H} CF_3 \qquad F_3C \xrightarrow{H} CF_3$$

$$F_3C \xrightarrow{H} CH \xrightarrow{O-Al-O-CH} H$$

$$F_3C \xrightarrow{H} H \xrightarrow{CF_3} F_3C \xrightarrow{H} CF_3$$

Die erfindungsgemäßen Verbindungen der Formel (I) werden aus Organoaluminium- oder Organoborverbindungen der Formel (II) hergestellt.

35

$$(R^5)_3Y$$
 (II)

worin

40  $R^5$  ein Wasserstoffatom oder eine borfreie  $C_1$ - $C_{40}$ -kohlenstoffhaltige Gruppe wie  $C_1$ - $C_{20}$ -Alkyl,  $C_6$ - $C_{20}$ -Aryl,  $C_7$ - $C_{40}$ -Arylalky,  $C_7$ - $C_{40}$ -Alkylaryl oder Halogenatom sein kann,

45 Y Bor oder Aluminium ist.



Nicht einschränkende Beispiele für die bevorzugten Verbindungen der Formel (II) sind:

Trimethylaluminium, Triethylaluminium, Triisobutylaluminium, Tri-5 hexylaluminium,

Trioctylaluminium, Tri-n-butylaluminium, Tri-n-propylaluminium, Triisoprenaluminium,

- 10 Aluminiumtrichlorid, Aluminiumtribromid, Trimethylboran, Triethylboran, Triisobutylboran, Bortrichlorid, Bortribromid, Bortrijodid, Pentafluorophenyldimethylboran und Pentafluorophenyldimethylaluminium
- 15 Die Herstellung der erfindungsgemäßen Verbindung der Formel (I) erfolgt durch Umsetzung der Verbindung der Formel (II) mit Verbindungen der Formel (III).

 $(R^6)$   $X(R^1R^2)$  (III)

20

worin,

45 binol

R<sup>1</sup>und R<sup>2</sup> die unter Formel (I) beschriebene Bedeutung haben,

- 25 X ein Sauerstoff, Schwefel oder eine NH-Gruppe ist, bevorzugt Sauerstoff oder eine NH-Gruppe,
  - $R^6$  Wasserstoff,  $C_1-C_{40}$ -kohlenstoffhaltige Gruppe oder ein p-Toluolsulfonsäure-Rest ist.

Nicht einschränkende Beispiele für die Verbindung der Formel (III) sind:

Pentaflourophenol, Phenol, Bis (pentafluorophenyl) carbinol,
35 Bis (phenyl) carbinol, Pentafluoroanilin, Tris (pentaflourophenyl) silanol, Bis (nonafluorodiphenyl) carbinol, Tris (nonafluorodiphenyl) silanol, Nonafluorodiphenyl1-ol, Nonafluorodiphenyl1-amin, Tris (phenyl) silanol, 3,5 Bis (trifluoromethyl) anilin, 3,5 Bis (trifluoromethyl) phenol, Bis (2, 3, 4 Trifluorophenyl) carbinol, Bis (3, 5 trifluoromethylphenyl) carbinol, 2, 3, 4, Trifluorophenol, 2, 3, 4, Trifluoroanilin, Tris (2, 3, 4 Trifluorophenyl) silanol, 2, 4, 6 Trifluorophenol, Tris (2, 4, 6 Trifluorophenyl) silanol, 3, 5 Difluorophenol, 3,5 Difluoroanilin, Bis (3,5-difluorophenyl) carbinol, Bis (2, 4, 6 difluorophenyl) car-

Die Herstellung der erfindungsgemäßen Verbindung der Formel (I) wird nachfolgend näher beschrieben:

Im Schritt A) werden eine oder mehrere Verbindung der Formel (II)
5 in einem Reaktionsgefäß vorgelegt. Die Verbindungen können entweder in einem Lösemittel gelöst oder suspendiert sein, oder aber auch in Substanz vorliegen. Als Lösemittel dienen aliphatische oder aromatische Kohlenwasserstoffe wie n-Pentan, Isopentan, n-Hexan, n-Heptan, Cyclohexan, Isododekan, n-Octan, n-Nonan, n-De10 can, Petreleomether, Toluol, Benzol, o-Xylol, m-Xylol, p-Xylol, 1,2,3-Trimethylbenzol, 1,2,4-Trimethylbenzol, 1,2,5-Trimethylbenzol, 1,3,5-Trimethylbenzol, Ethylbenzol, Propylbenzol u.s.w. sowie Mischungen von diesen. Eine oder mehrere Verbindung der Formel (II) werden bei Temperaturen zwischen -100°C und 300°C vorge15 legt.

Bevorzugt sind Temperaturen zwischen  $-80^{\circ}\text{C}$  und  $200^{\circ}\text{C}$ . Besonders bevorzugt sind Temperaturen zwischen  $-80^{\circ}\text{C}$  und  $40^{\circ}\text{C}$ . Die Verbindung der Formel (II) sollte in flüssiger Phase vorliegen.

20

1:2.

Anschließend erfolgt die Zugabe einer oder mehrerer Verbindung der Formel (III). Diese können ebenfalls in einem Lösemittel gelöst oder suspendiert sein können aber auch in Substanz vorliegen. Als Lösemittel dienen die bereits oben beschriebenen, vor-

- 25 zugsweise wird das gleiche Lösemittel verwendet. Die Zugabe erfolgt über einen Zeitraum von 1 Minute bis zu 96 Stunden. Bevorzugt ist eine Zugabezeit von 10 Minuten bis zu 8 Stunden. Die Temperatur der Vorlage liegt bei der Zugabe zwischen -100°C und 200°C. Bevorzugt sind Temperaturen zwischen
- 30 -80°C und 100°C. Besonders bevorzugt sind Temperaturen zwischen -80°C und 40°C. Die Temperatur wird so gewählt, daß zumindest ein Reaktionspartner in flüssiger Phase vorliegen. Des weiteren wird die Umsetzung bei Normaldruck durchgeführt. Je nach physikalische Eigenschaften der Verbindungen der Formel (II) wird mit einem In-
- 35 tensivkühler gekühlt, der gegebenenfalls mit Kältemitteln betrieben wird.

Das stöchiometrische Verhältnis zwischen Verbindungen der Formel (II) und Verbindungen der Formel (III) liegt zwischen 1: 1000 40 und 1: 100. Bevorzugt ist ein stöchiometrisches Verhältnis zwischen Verbindungen der Formel (II) und Verbindungen der Formel (III) zwischen 1: 100 und 1: 1, besonders bevorzugt ist

45 Die Reaktionstemperatur liegt zwischen -100°C und 200°C. Bevorzugt ist eine Reaktionstemperatur zwischen -80°C und 150°C. Besonders bevorzugt ist eine Reaktionstemperatur zwischen -80°C und 40°C.

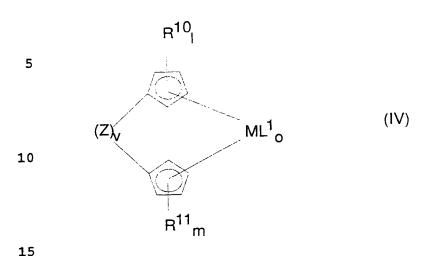
Mindestens ein Reaktionspartner liegt vorzugsweise in flüssiger Phase vor. Die Reaktionsdauer liegt in Abhängigkeit von der gewählten Reaktionstemperatur und der gewählten Verbindungen der Formel (III) zwischen 1 Minute und bis zu 96 Stunden. Bevorzugt 5 ist eine Reaktionszeit von 10 Minuten bis zu 8 Stunden.

Die resultierenden Verbindungen der Formel (I) können gemäß Schritt B) mittels bekannter Technologien wie z.B. Destillation, Umkristallisation, Extraktion oder Sublimation isoliert werden.

Die erfindungsgemäßen chemischen Verbindungen der Formel (I) können zusammen mit einer Organometallübergangsverbindung als Katalysatorsystem verwendet werden, welches ebenfalls Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist. Als Organometallübergangsverbindung

- 15 werden z.B. Metallocenverbindungen eingesetzt. Dies können z.B. verbrückte oder unverbrückte Biscyclopentadienylkomplexe sein, wie sie beispielsweise in EP-A-0 129 368, EP-A-0 561 479, EP-A-0 545 304 und EP-A-0 576 970 beschrieben sind, Monocyclopentadienylkomplexe, wie verbrückte Amidocyclopentadienylkomplexe die
- 20 beispielsweise in EP-A-0 416 815 beschrieben sind, mehrkernige Cyclopentadienylkomplexe wie beispielsweise in EP-A-0 632 063 beschrieben,  $\pi$ -Ligand substituierte Tetrahydropentalene wie beispielsweise in EP-A-0 659 758 beschrieben oder  $\pi$ -Ligand substituierte Tetrahydroindene wie beispielsweise in EP-A-0 661 300 beschrieben oder  $\pi$ -Ligand substituierte Tetrahydroindene wie beispielsweise in EP-A-0 661 300 beschrieben oder  $\pi$ -Ligand substituierte Tetrahydroindene wie beispielsweise in EP-A-0 661 300 beschrieben oder  $\pi$ -Ligand substituierte Tetrahydroindene wie beispielsweise in EP-A-0 661 300 beschrieben oder  $\pi$ -Ligand substituierte Tetrahydroindene wie beispielsweise in EP-A-0 661 300 beschrieben oder  $\pi$ -Ligand substituierte Tetrahydroindene wie beispielsweise in EP-A-0 661 300 beschrieben oder  $\pi$ -Ligand substituierte Tetrahydroindene wie beispielsweise in EP-A-0 661 300 beschrieben oder  $\pi$ -Ligand substituierte Tetrahydroindene wie beispielsweise in EP-A-0 661 300 beschrieben oder  $\pi$ -Ligand substituierte Tetrahydroindene wie beispielsweise in EP-A-0 661 300 beschrieben oder  $\pi$ -Ligand substituierte Tetrahydroindene wie beispielsweise in EP-A-0 661 300 beschrieben oder  $\pi$ -Ligand substituierte Tetrahydroindene wie beispielsweise in EP-A-0 661 300 beschrieben oder  $\pi$ -Ligand substituierte Tetrahydroindene wie beispielsweise in EP-A-0 661 300 beschrieben oder  $\pi$ -Ligand substituierte Tetrahydroindene wie beispielsweise in EP-A-0 661 300 beschrieben oder  $\pi$ -Ligand substituierte Tetrahydroindene wie beispielsweise in EP-A-0 661 300 beschrieben oder  $\pi$ -Ligand substituierte Tetrahydroindene wie beispielsweise in EP-A-0 661 300 beschrieben oder  $\pi$ -Ligand substituierte Tetrahydroindene wie beispielsweise in EP-A-0 661 300 beschrieben oder  $\pi$ -Ligand substituierte Tetrahydroindene wie beispielsweise in EP-A-0 661 300 beschrieben oder  $\pi$ -Ligand substituierte Tetrahydroindene wie beispielsweise in EP-A-0 661 300 beschrieben oder  $\pi$ -Ligand substituierte Tetrahydroindene wie beispielsweise in EP-A-0 661 30
- 25 schrieben. Außerdem können Organometallverbindungen eingesetzt werden in denen der komplexierende Ligand kein Cyclopentadienyl-Liganden enthält. Beispiele hierfür sind Diamin-Komplexe der III. Und IV. Nebengruppe des Periodensystems der Elemente, wie sie z.B. bei D.H. McConville, et al, Macromolecules, 1996, 29, 5241
- 30 und D.H. McConville, et al, J. Am. Chem. Soc., 1996, 118, 10008 beschrieben werden. Außerdem können Diimin-Komplexe der VIII. Nebengruppe des Periodensystems der Elemente (z.B. Ni<sup>2+</sup> oder Pd<sup>2+</sup> Komplexe), wie sie bei Brookhart et al, J. Am. Chem. Soc. 1995, 117, 6414 und, Brookhart et al, J. Am. Chem. Soc., 1996, 118,
- 35 267 beschrieben werden, eingesetzt werden. Ferner lassen sich 2,6-bis(imino)pyridyl-Komplexe der VIII. Nebengruppe des Periodensystems der Elemente (z.B. Co<sup>2+</sup> oder Fe<sup>2+</sup> Komplexe), wie sie bei Brookhart et al, J. Am. Chem. Soc. 1998, 120, 4049 und Gibson et al, Chem. Commun. 1998, 849 beschrieben werden, einsetzen.
- 40 Weiterhin können Metallocenverbindungen eingesetzt werden, deren komplexierender Ligand Heterocyclen enthält. Beispiele hierfür sind in WO 98/22486 beschrieben.

Bevorzugte Metallocenverbindungen sind unverbrückte oder ver-45 brückte Verbindungen der Formel (IV),



worin

40

45

M ein Metall der III., IV., V. oder VI. Nebengruppe des Pe-20 riodensystems der Elemente ist, insbesondere Ti, Zr oder Hf,

gleich oder verschieden sind und ein Wasserstoffatom oder R10 Si(R12)3 sind, worin R12 gleich oder verschieden ein Wasserstoffatom oder eine  $C_1$ - $C_{40}$ -kohlenstoffhaltige Gruppe, 25 bevorzugt  $C_1-C_{20}-Alkyl$ ,  $C_1-C_{10}-Fluoralkyl$ ,  $C_1-C_{10}-Alkoxy$ ,  $C_6-C_{20}-Aryl$ ,  $C_6-C_{10}-Fluoraryl$ ,  $C_6-C_{10}-Aryloxy$ ,  $C_2-C_{10}-Alke-C_{10}-Aryloxy$ nyl,  $C_7$ - $C_{40}$ -Arylalkyl,  $C_7$ - $C_{40}$ -Alkylaryl oder  $C_8$ - $C_{40}$ -Arylalkenyl, oder  $R^{10}$  eine  $C_1$ - $C_{30}$  - kohlenstoffhaltige Gruppe, bevorzugt  $C_1$ - $C_{25}$ -Alkyl, wie Methyl, Ethyl, tert.-Butyl, 30 Cyclohexyl oder Octyl,  $C_2$ - $C_{25}$ -Alkenyl,  $C_3$ - $C_{15}$ -Alkylalkenyl,  $C_6-C_{24}-Aryl$ ,  $C_5-C_{24}-Heteroaryl$ ,  $C_7-C_{30}-Arylalkyl$ ,  $C_7-C_{30}-Alkylaryl$ , fluorhaltiges  $C_1-C_{25}-Alkyl$ , fluorhaltiges C6-C24-Aryl, fluorhaltiges C7-C30-Arylalkyl, fluorhaltiges  $C_{7}$ - $C_{30}$ -Alkylaryl oder  $C_{1}$ - $C_{12}$ -Alkoxy ist, oder zwei 35 oder mehrere Reste R10 können so miteinander verbunden sein, daß die Reste R10 und die sie verbindenden Atome des Cyclopentadienylringes ein  $C_4-C_{24}-Ringsystem$  bilden, welches seinerseits substituiert sein kann,

gleich oder verschieden sind und ein Wasserstoffatom oder  $Si(R^{12})_3$  sind, worin  $R^{12}$  gleich oder verschieden ein Wasserstoffatom oder eine  $C_1$ - $C_{40}$ -kohlenstoffhaltige Gruppe, bevorzugt  $C_1$ - $C_{20}$ -Alkyl,  $C_1$ - $C_{10}$ -Fluoralkyl,  $C_1$ - $C_{10}$ -Alkoxy,  $C_6$ - $C_{14}$ -Aryl,  $C_6$ - $C_{10}$ -Fluoraryl,  $C_6$ - $C_{10}$ -Aryloxy,  $C_2$ - $C_{10}$ -Alkenyl,  $C_7$ - $C_{40}$ -Arylalkyl,  $C_7$ - $C_{40}$ -Alkylaryl oder  $C_8$ - $C_{40}$ -Arylalkenyl, oder  $R^{11}$  eine  $C_1$ - $C_{30}$  - kohlenstoffhaltige Gruppe,

10

bevorzugt  $C_1$ - $C_{25}$ -Alkyl, wie Methyl, Ethyl, tert.-Butyl, Cyclohexyl oder Octyl,  $C_2$ - $C_{25}$ -Alkenyl,  $C_3$ - $C_{15}$ -Alkylalkenyl,  $C_6$ - $C_{24}$ -Aryl,  $C_5$ - $C_{24}$ -Heteroaryl,  $C_5$ - $C_{24}$ -Alkylheteroaryl,  $C_5$ - $C_{24}$ -Alkylheteroaryl  $C_7$ - $C_{30}$ -Arylalkyl,  $C_7$ - $C_{30}$ -Alkylaryl, fluorhaltiges  $C_1$ - $C_{25}$ -Alkyl, fluorhaltiges  $C_6$ - $C_{24}$ -Aryl, fluorhaltiges  $C_7$ - $C_{30}$ -Arylalkyl, fluorhaltiges  $C_7$ - $C_{30}$ -Alkylaryl oder  $C_1$ - $C_{12}$ -Alkoxy ist, oder zwei oder mehrere Reste  $R^{11}$  können so miteinander verbunden sein, daß die Reste  $R^{11}$  und die sie verbindenden Atome des Cyclopentadienylringes ein  $C_4$ - $C_{24}$ -Ringsystem bilden, welches seinerseits substituiert sein kann,

- gleich 5 für v = 0, und 1 gleich 4 für v = 1 ist,
- 15 m gleich 5 für v = 0, und m gleich 4 für v = 1 ist,
- gleich oder verschieden sein können und ein Wasserstoffatom, eine C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-Kohlenwasserstoffgruppe wie C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-Alkyl oder C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>-Aryl, ein Halogenatom, oder OR<sup>16</sup>, SR<sup>16</sup>, OSi(R<sup>16</sup>)<sub>3</sub>, Si(R<sup>16</sup>)<sub>3</sub>, P(R<sup>16</sup>)<sub>2</sub> oder N(R<sup>16</sup>)<sub>2</sub> bedeuten, worin R<sup>16</sup> ein Halogenatom, eine C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub> Alkylgruppe, eine halogenierte C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub> Alkylgruppe, eine C<sub>6</sub>-C<sub>20</sub> Arylgruppe oder eine halogenierte C<sub>6</sub>-C<sub>20</sub> Arylgruppe sind, oder L<sup>1</sup> sind eine Toluolsulfonyl-, Trifluoracetyl-, Trifluoracetoxyl-, Trifluormethansulfonyl-, Nonafluorbutansulfonyl- oder 2,2,2-Trifluorethansulfonyl-Gruppe,
  - eine ganze Zahl von 1 bis 4, bevorzugt 2 ist,
- ein verbrückendes Strukturelement zwischen den beiden Cyclopentadienylringen bezeichnet und v ist 0 oder 1.

Beispiele für Z sind Gruppen M<sup>2</sup>R<sup>13</sup>R<sup>14</sup>, worin M<sup>2</sup> Kohlenstoff, Silizium, Germanium oder Zinn ist und R<sup>13</sup> und R<sup>14</sup> gleich oder verschieden eine C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-kohlenwasserstoffhaltige Gruppe wie C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-Alkyl, C<sub>6</sub>-C<sub>14</sub>-Aryl oder Trimethylsilyl bedeuten. Bevorzugt ist Z gleich CH<sub>2</sub>, CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>, CH(CH<sub>3</sub>)CH<sub>2</sub>, CH(C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Si, (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Ge, (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Sn, (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>Si, (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)(CH<sub>3</sub>)Si, (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>Ge, (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>Sn, (CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>Si, CH<sub>2</sub>Si(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, o-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub> oder 2,2'-(C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>)<sub>2</sub>. Z kann auch mit einem oder mehreren Resten R<sup>10</sup> und/oder R<sup>11</sup> ein mono- oder polycyclisches Ringsystem bilden.

Bevorzugt sind chirale verbrückte Metallocenverbindungen der Formel (IV), insbesondere solche in denen v gleich 1 ist und einer 45 oder beide Cyclopentadienylringe so substituiert sind, daß sie einen Indenylring darstellen. Der Indenylring ist bevorzugt substituiert, insbesondere in 2-, 4-, 2,4,5-, 2,4,6-, 2,4,7 oder

- 2,4,5,6-Stellung, mit  $C_1$ - $C_{20}$ -kohlenstoffhaltigen Gruppen, wie  $C_1$ - $C_{10}$ -Alkyl oder  $C_6$ - $C_{20}$ -Aryl, wobei auch zwei oder mehrere Substituenten des Indenylrings zusammen ein Ringsystem bilden können.
- 5 Chirale verbrückte Metallocenverbindungen der Formel (IV) können als reine racemische oder reine meso Verbindungen eingesetzt werden. Es können aber auch Gemische aus einer racemischen Verbindung und einer meso Verbindung verwendet werden.
- 10 Beispiele für Metallocenverbindungen sind:

Dimethylsilandiylbis(indenyl)zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiylbis(4-naphthyl-indenyl)zirkoniumdichlorid

15

Dimethylsilandiylbis(2-methyl-benzo-indenyl)zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiylbis(2-methyl-indenyl)zirkoniumdichlorid

- 20 Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4-(1-naphthyl)-indenyl)zirkonium-dichlorid
  - Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4-(2-naphthyl)-indenyl)zirkonium-dichlorid

25

Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4-phenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4-t-butyl-indenyl)zirkoniumdichlorid

30

Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4-isopropyl-indenyl)zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4-ethyl-indenyl)zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4- -acenaphth-indenyl)zirkoniumdichlorid

 ${\tt Dimethylsilandiylbis(2,4-dimethyl-indenyl)\,zirkoniumdichlorid}$ 

Dimethylsilandiylbis(2-ethyl-indenyl)zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiylbis(2-ethyl-4-ethyl-indenyl)zirkoniumdichlorid

45 Dimethylsilandiylbis(2-ethyl-4-phenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid



Dimethylsilandiybis(2-methyl-4,5-benzo-indenyl)zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4,6 diisopropyl-indenyl)zirkonium-dichlorid

5
Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4,5 diisopropyl-indenyl)zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiylbis (2,4,6-trimethyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiylbis (2,5,6-trimethyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiylbis (2,4,7-trimethyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

15 Dimethylsilandiylbis(2-methyl-5-isobutyl-indenyl)zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiylbis(2-methyl-5-t-butyl-indenyl)zirkoniumdichlorid

20
Methyl (phenyl) silandiylbis (2-methyl-4-phenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

Methyl(phenyl)silandiylbis(2-methyl-4,6 diisopropyl-indenyl)zir25 koniumdichlorid

Methyl (phenyl) silandiylbis (2-methyl-4-isopropyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

30 Methyl (phenyl) silandiylbis (2-methyl-4,5-benzo-indenyl) zirkonium-dichlorid

Methyl (phenyl) silandiylbis (2-methyl-4,5-(methylbenzo) -indenyl) zirkoniumdi-chlorid

Methyl (phenyl) silandiylbis (2-methyl-4,5-(tetramethylbenzo) -indenyl) zirkoniumdichlorid

Methyl(phenyl)silandiylbis(2-methyl-4- -acenaphth-indenyl)zirko-40 niumdichlorid

Methyl (phenyl) silandiylbis (2-methyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

Methyl (phenyl) silandiylbis (2-methyl-5-isobutyl-indenyl) zirkonium-45 dichlorid

- 1,2-Ethandiylbis(2-methyl-4-phenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid
- 1,4-Butandiylbis(2-methyl-4-phenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid
- 5 1,2-Ethandiylbis(2-methyl-4,6 diisopropyl-indenyl)zirkoniumdich-lorid
  - 1,4-Butandiylbis(2-methyl-4-isopropyl-indenyl)zirkoniumdichlorid
- 10 1,4-Butandiylbis(2-methyl-4,5-benzo-indenyl)zirkoniumdichlorid
  - 1,2-Ethandiylbis(2-methyl-4,5-benzo-indenyl)zirkoniumdichlorid
  - 1,2-Ethandiylbis(2,4,7-trimethyl-indenyl)zirkoniumdichlorid
    - 1,2-Ethandiylbis(2-methyl-indenyl)zirkoniumdichlorid
    - 1,4-Butandiylbis(2-methyl-indenyl)zirkoniumdichlorid
- 20  $[4-(\eta^5-\text{Cyclopentadienyl})-4,6,6-\text{trimethyl}-(\eta^5-4,5-\text{tetrahydropentalen})]-dichlorozirconium}$ 
  - [4- $(\eta^5-3'$ -Trimethylsilyl-cyclopentadienyl)-4,6,6-trimethyl- $(\eta^5-4,5$ -tetrahydropentalen)]-dichlorozirconium
  - [4- $(\eta^5-3'$ -Isopropyl-cyclopentadienyl)-4,6,6-trimethyl- $(\eta^5-4,5-te-trahydropentalen)$ ]-dichlorozirconium
- [4- $(\eta^5$ -Cyclopentadienyl)-4,7,7-trimethyl- $(\eta^5$ -4,5,6,7-tetrahydroin-30 denyl)]-dichlorotitan
  - $\label{eq:continuous} \text{[$4$-$($\eta^5$-Cyclopentadieny1)$-4,7,7$-trimethyl-$($\eta^5$-4,5,6,7$-tetrahydroindenyl)]-dichlorozirkonium}$
- 35 [4-( $\eta^5$ -Cyclopentadienyl)-4,7,7-trimethyl-( $\eta^5$ -4,5,6,7-tetrahydroindenyl)]-dichlorohafnium
  - [4- $(\eta^5-3'$ -tert.Butyl-cyclopentadienyl)-4,7,7-trimethyl- $(\eta^5-4,5,6,7$ -tetrahydroindenyl)]-dichlorotitan
- 40  $4-(\eta^5-3'-\text{Isopropylcyclopentadienyl})-4,7,7-\text{trime-thyl-}(\eta^5-4,5,6,7-\text{tetrahydroindenyl})]-\text{dichlorotitan}$
- $4-(\eta^5-3'-Methylcyclopentadienyl)-4,7,7-trimethyl-(\eta^5-4,5,6,7-te-45 trahydroindenyl)]-dichlorotitan$

```
14
```

```
4-(\eta^5-3'-Trimethylsilyl-cyclopentadienyl)-2-trimethylsi-
   1y1-4,7,7-trimethy1-(\eta^5-4,5,6,7-tetrahydroindeny1)}-dichlorotitan
   4-(\eta^5-3'-\text{tert.Butyl-cyclopentadienyl})-4,7,7-\text{trime-}
 5 thyl-(\eta^5-4,5,6,7-tetrahydroindenyl)]-dichlorozirkonium
   (Tertbutylamido) - (tetramethyl-\eta^5-cyclopentadienyl) - dimethylsilyl-
   dichlorotitan
10 (Tertbutylamido) - (tetramethyl-\eta^5-cyclopentadienyl) -1,2-ethandiyl-
   dichlorotitan-dichlorotitan
   (\texttt{Methylamido}) - (\texttt{tetramethyl-}\eta^5 - \texttt{cyclopentadienyl}) - \texttt{dimethylsilyl-}
   dichlorotitan
15
   (Methylamido) - (tetramethyl-\eta^5-cyclopentadienyl)-1,2-ethandiyl-
   dichlorotitan
   (Tertbutylamido) - (2,4-dimethyl-2,4-pentadien-1-yl)-dimethylsilyl-
20 dichlorotitan
   Bis-(cyclopentadienyl)-zirkoniumdichlorid
   Bis-(n-butylcyclopentadienyl)-zirkoniumdichlorid
25
   Bis-(1,3-dimethylcyclopentadienyl)-zirkoniumdichlorid
   Tetrachloro-[1-[bis(\eta^5-1H-inden-1-yliden)methylsilyl]-3-\eta^5-cyclo-
   penta-2,4-dien-1-yliden)-3-η<sup>5</sup>-9H-fluoren-9-yliden)butan]di-zirko-
30 nium
   Tetrachloro-[2-[bis(\eta^5-2-methyl-1H-inden-1-yliden)methoxysi-
   [y1] -5-(\eta^5-2,3,4,5-tetramethylcyclopenta-2,4-dien-1-yli-
   den) -5- (\eta^5-9H-fluoren-9-yliden) hexan] di-zirkonium
35
   Tetrachloro-[1-[bis(\eta^5-1H-inden-1-yliden)methylsily1]-6-(\eta^5-cyclo-
   penta-2,4-dien-1-yliden)-6-(\eta^5-9H-fluoren-9-yliden)-3-oxahep-
   tan]di-zirkonium
40 Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4-(tert-butyl-phenyl-indenyl)-zir-
   koniumdichlorid
   Dimethylsilandiylbis (2-methyl-4-(4-methyl-phenyl-indenyl) zirkoni-
   umdichlorid
45
```

WO 00/64906 PCT/EP00/03315

15

Dimethylsilandiylbis (2-methyl-4-(4-ethyl-phenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4-(4-trifluormethyl-phenyl-inde-5 nyl)zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiylbis (2-methyl-4-(4-methoxy-phenyl-indenyl)zirko-niumdichlorid

10 Dimethylsilandiylbis(2-ethyl-4-(4-tert-butyl-phenyl-indenyl)zir-koniumdichlorid

Dimethylsilandiylbis(2-ethyl-4-(4-methyl-phenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid

15

Dimethylsilandiylbis (2-ethyl-4-(4-ethyl-phenyl-indenyl) zirkonium-dichlorid

Dimethylsilandiylbis(2-ethyl-4-(4-trifluormethyl-phenyl-inde-20 nyl)zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiylbis (2-ethyl-4-(4-methoxy-phenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

25 Dimethylsilandiylbis (2-methyl-4-(4-tert-butyl-phenyl-indenyl) zir-koniumdimethyl

Dimethylsilandiylbis (2-methyl-4-(4-methyl-phenyl-indenyl) zirkoniumdimethyl

30

45

Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4-(4-ethyl-phenyl-indenyl)zirkoni-umdimethyl

Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4-(4-trifluormethyl-phenyl-inde-35 nyl)zirkoniumdimethyl

Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4-(4-methoxy-phenyl-indenyl)zirkoniumdimethyl

40 Dimethylsilandiylbis(2-ethyl-4-(4-tert-butyl-phenyl-indenyl)zir-koniumdimethyl

Dimethylsilandiylbis(2-ethyl-4-(4-methyl-phenyl-indenyl)zirkoniumdimethyl WO 00/64906 PCT/EP00/03315

```
Dimethylsilandiylbis(2-ethyl-4-(4-ethyl-phenyl-indenyl)zirkonium-diethyl
```

Dimethylsilandiylbis(2-ethyl-4-(4-trifluormethyl-phenyl-inde-5 nyl)zirkoniumdimethyl

16

Dimethylsilandiylbis(2-ethyl-4-(4-methoxy-phenyl-indenyl)zirkoni-umdimethyl

10 Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4-(4'-tert.-butyl-phenyl)-indenyl)zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4-(4'-tert.-butyl-phenyl)-indenyl)hafnuimdichlorid

15

Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4-(4'-tert.-butyl-phenyl)-indenyl)titandichlorid

Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4-(4'-methyl-phenyl)-indenyl)zirko20 niumdichlorid

Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4-(4'-n-propyl-phenyl)-indenyl)zir-koniumdichlorid

25 Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4-(4'-n-butyl-phenyl)-indenyl)zir-koniumdichlorid

Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4-(4'-hexyl-phenyl)-indenyl)zirko-niumdichlorid

30

Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4-(4'-sec-butyl-phenyl)-indenyl)zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiylbis(2-ethyl-4-phenyl)-indenyl)zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiylbis(2-ethyl-4-(4'-methyl-phenyl)-indenyl)zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiylbis(2-ethyl-4-(4'-ethyl-phenyl)-indenyl)zirkoni-

Dimethylsilandiylbis(2-ethyl-4-(4'-n-propyl-phenyl)-indenyl)zir-koniumdichlorid

45 Dimethylsilandiylbis(2-ethyl-4-(4'-n-butyl-phenyl)-indenyl)zirko-niumdichlorid

Dimethylsilandiylbis(2-ethyl-4-(4'-hexyl-phenyl)-indenyl)zirkoni-umdichlorid

Dimethylsilandiylbis(2-ethyl-4-(4'-pentyl-phenyl)-indenyl)zirko-5 niumdichlorid

Dimethylsilandiylbis(2-ethyl-4-(4'-cyclohexyl-phenyl)-indenyl)zirkoniumdichlorid

10 Dimethylsilandiylbis(2-ethyl-4-(4'-sec-butyl-phenyl)-indenyl)zir-koniumdichlorid

Dimethylsilandiylbis(2-ethyl-4-(4'-tert.-butyl-phenyl)-indenyl)zirkoniumdichlorid

15

Dimethylsilandiylbis(2-n-propyl-4-phenyl)-indenyl)zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiylbis(2-n-propyl-4-(4'-methyl-phenyl)-indenyl)zir20 koniumdichlorid

 $\label{lem:density} \begin{tabular}{l} Dimethylsilandiylbis(2-n-propyl-4-(4'-ethyl-phenyl)-indenyl)zirkoniumdichlorid \\ \end{tabular}$ 

25 Dimethylsilandiylbis(2-n-propyl-4-(4'-iso-propyl-phenyl)-indenyl)zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiylbis(2-n-propyl-4-(4'-n-butyl-phenyl)-indenyl)zirkoniumdichlorid

30

Dimethylsilandiylbis(2-n-propyl-4-(4'-hexyl-phenyl)-indenyl)zir-koniumdichlorid

Dimethylsilandiylbis(2-n-propyl-4-(4'-cyclohexyl-phenyl)-inde-35 nyl)zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiylbis (2-n-propyl-4-(4'-sec-butyl-phenyl)-indenyl) zirkoniumdichlorid

40 Dimethylsilandiylbis(2-n-propyl-4-(4'-tert.-butyl-phenyl)-indenyl)zirkoniumdichlorid

 $\label{lem:density} \mbox{Dimethylsilandiylbis} \mbox{$(2-n-butyl-4-phenyl)-indenyl)$ zirkonium dichlorid$ 



Dimethylsilandiylbis(2-n-butyl-4-(4'-methyl-phenyl)-indenyl)zir-koniumdichlorid

Dimethylsilandiylbis(2-n-butyl-4-(4'-ethyl-phenyl)-indenyl)zirko-5 niumdichlorid

Dimethylsilandiylbis(2-n-butyl-4-(4'-n-propyl-phenyl)-indenyl)zirkoniumdichlorid

10 Dimethylsilandiylbis(2-n-butyl-4-(4'-iso-propyl-phenyl)-indenyl)zirkoniumdichlorid

 $\label{lem:distance} \begin{tabular}{ll} Dimethyl silandiylbis (2-n-butyl-4-(4'-n-butyl-phenyl)-indenyl) zirkonium dichlorid \\ \end{tabular}$ 

Dimethylsilandiylbis(2-n-butyl-4-(4'-hexyl-phenyl)-indenyl)zirko-niumdichlorid

Dimethylsilandiylbis(2-n-butyl-4-(4'-cyclohexyl-phenyl)-inde-20 nyl)zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiylbis(2-n-butyl-4-(4'-sec-butyl-phenyl)-indenyl)zirkoniumdichlorid

25 Dimethylsilandiylbis(2-n-butyl-4-(4'-tert.-butyl-phenyl)-indenyl)zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiylbis(2-hexyl-4-phenyl)-indenyl)zirkoniumdichlorid

30 Dimethylsilandiylbis(2-hexyl-4-(4'-methyl-phenyl)-indenyl)zirko-niumdichlorid

Dimethylsilandiylbis(2-hexyl-4-(4'-ethyl-phenyl)-indenyl)zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiylbis(2-hexyl-4-(4'-n-propyl-phenyl)-indenyl)zir-koniumdichlorid

Dimethylsilandiylbis(2-hexyl-4-(4'-iso-propyl-phenyl)-inde-40 nyl)zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiylbis(2-hexyl-4-(4'-n-butyl-phenyl)-indenyl)zirko-niumdichlorid

45 Dimethylsilandiylbis(2-hexyl-4-(4'-hexyl-phenyl)-indenyl)zirkoniumdichlorid Dimethylsilandiylbis(2-hexyl-4-(4'-cyclohexyl-phenyl)-indenyl)zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiylbis(2-hexyl-4-(4'-sec-butyl-phenyl)-indenyl)zir-5 koniumdichlorid

Dimethylsilandiylbis(2-hexyl-4-(4'-tert.-butyl-phenyl)-indenyl)zirkoniumdichlorid

10 Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4-(4'-tert.-butyl-phenyl)-indenyl)zirkoniumbis(dimethylamid)

Dimethylsilandiylbis(2-ethyl-4-(4'-tert.-butyl-phenyl)-indenyl)zirkoniumdibenzyl

15

 $\label{lem:distance} \begin{tabular}{ll} Dimethyl silandiylbis (2-methyl-4-(4'-tert.-butyl-phenyl)-indenyl) zirkonium dimethyl \\ \end{tabular}$ 

Dimethylgermandiylbis(2-ethyl-4-(4'-tert.-butyl-phenyl)-inde-20 nyl)zirkoniumdichlorid

Dimethylgermandiylbis(2-ethyl-4-(4'-tert.-butyl-phenyl)-indenyl)hafniumdichlorid

25 Dimethylgermandiylbis(2-propyl-4-(4'-tert.-butyl-phenyl)-indenyl)titandichlorid

Dimethylgermandiylbis (2-methyl-4-(4'-tert.-butyl-phenyl)-indenyl) zirkoniumdichlorid

30

Ethylidenbis(2-ethyl-4-phenyl)-indenyl)zirkoniumdichlorid

Ethylidenbis(2-ethyl-4-(4'-tert.-butyl-phenyl)-indenyl)zirkonium-dichlorid

35

Ethylidenbis(2-n-propyl-4-(4'-tert.-butyl-phenyl)-indenyl)zirko-niumdichlorid

Ethylidenbis(2-n-butyl-4-(4'-tert.-butyl-phenyl)-indenyl)titan-40 dichlorid

Ethylidenbis(2-hexyl-4-(4'-tert.-butyl-phenyl)-indenyl)zirkonium-dibenzyl

45 Ethylidenbis (2-ethyl-4-(4'-tert.-butyl-phenyl)-indenyl) hafniumdibenzyl

Ethylidenbis(2-methyl-4-(4'-tert.-butyl-phenyl)-indenyl)titandibenzyl

Ethylidenbis(2-methyl-4-(4'-tert.-butyl-phenyl)-indenyl)zirkoni-5 umdichlorid

Ethylidenbis(2-ethyl-4-(4'-tert.-butyl-phenyl)-indenyl)hafniumdimethyl

10 Ethylidenbis(2-n-propyl-4--phenyl)-indenyl)titandimethyl

Ethylidenbis(2-ethyl-4-(4'-tert.-butyl-phenyl)-indenyl)zirkonium-bis(dimethylamid)

15 Ethylidenbis (2-ethyl-4-(4'-tert.-butyl-phenyl)-indenyl) hafnium-bis (dimethylamid)

Ethylidenbis (2-ethyl-4-(4'-tert.-butyl-phenyl)-indenyl) titan-bis (dimethylamid)

20

Methylethylidenbis (2-ethyl-4-(4'-tert.-butyl-phenyl)-indenyl) zirkoniumdichlorid

Methylethylidenbis(2-ethyl-4-(4'-tert.-butyl-phenyl)-indenyl)haf-25 niumdichlorid

Phenylphosphandiyl (2-ethyl-4-(4'-tert.-butyl-phenyl)-indenyl) zirkoniumdichlorid

30 Phenylphosphandiyl(2-methyl-4-(4'-tert.-butyl-phenyl)-indenyl)
zirkoniumdichlorid

Phenylphosphandiyl (2-ethyl-4-(4'-tert.-butyl-phenyl)-indenyl) zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiyl(2-methyl-4-azapentalen)(2-methyl-4-(4'-methyl-phenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiyl(2-methyl-5-azapentalen)(2-methyl-4-(4'-methyl-40 phenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiyl(2-methyl-6-azapentalen)(2-methyl-4-(4'-methyl-phenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

45 Dimethylsilandiyl(2-methyl-N-phenyl-4-azapentalen)(2-methyl-4-(4'-methylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiyl(2-methyl-N-phenyl-5-azapentalen)(2-methyl-4-(4'-methylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiyl(2-methyl-N-phenyl-6-azapentalen)(2-me-5 thyl-4-(4'-methylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiyl(2,5-dimethyl-4-azapentalen)(2-methyl-4-(4'-methylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

10 Dimethylsilandiyl(2,5-dimethyl-6-azapentalen)(2-methyl-4-(4'-methylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiyl(2,5-dimethyl-N-phenyl-4-azapentalen)(2-methyl-4-(4'-methylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiyl(2,5-dimethyl-N-phenyl-6-azapentalen)(2-methyl-4-(4'-methylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiyl(2-methyl-4-thiapentalen)(2-methyl-4-(4'-methyl-20 phenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiyl(2-methyl-5-thiapentalen)(2-methyl-4-(4'-methyl-phenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid

25 Dimethylsilandiyl(2-methyl-6-thiapentalen)(2-methyl-4-(4'-methyl-phenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiyl(2,5-dimethyl-4-thiapentalen)(2-methyl-4-(4'-methylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

30
Dimethylsilandiyl(2,5-dimethyl-6-thiapentalen)(2-methyl-4-(4'-methylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiyl(2-methyl-4-oxapentalen)(2-methyl-4-(4'-methyl-35 phenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiyl(2-methyl-5-oxapentalen)(2-methyl-4-(4'-methyl-phenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid

40 Dimethylsilandiyl(2-methyl-6-oxapentalen)(2-methyl-4-(4'-methyl-phenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiyl(2,5-dimethyl-4-oxapentalen)(2-methyl-4-(4'-methylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

WO 00/64906 PCT/EP00/03315

22

```
Dimethylsilandiyl(2,5-dimethyl-6-oxapentalen)(2-methyl-4-(4'-methylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
```

Dimethylsilandiyl(2-methyl-4-azapentalen)(2-methyl-4-(4'-ethyl-5 phenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiyl(2-methyl-5-azapentalen)(2-methyl-4-(4'-ethyl-phenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

10 Dimethylsilandiyl(2-methyl-6-azapentalen)(2-methyl-4-(4'-ethyl-phenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiyl(2-methyl-N-phenyl-4-azapentalen)(2-methyl-4-(4'-ethylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

15

Dimethylsilandiyl(2-methyl-N-phenyl-5-azapentalen)(2-methyl-4-(4'-ethylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiyl(2-methyl-N-phenyl-6-azapentalen)(2-me-

20 thyl-4-(4'-ethylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiyl(2,5-dimethyl-4-azapentalen)(2-methyl-4-(4'-ethylphenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid

25 Dimethylsilandiyl(2,5-dimethyl-6-azapentalen)(2-methyl-4-(4'-ethylphenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiyl(2,5-dimethyl-N-phenyl-4-azapentalen)(2-methyl-4-(4'-ethylphenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid

30

45

Dimethylsilandiyl(2,5-dimethyl-N-phenyl-6-azapentalen)(2-methyl-4-(4'-ethylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiyl(2-methyl-4-thiapentalen)(2-methyl-4-(4'-ethyl-35 phenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiyl (2-methyl-5-thiapentalen) (2-methyl-4-(4'-ethyl-phenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

40 Dimethylsilandiyl(2-methyl-6-thiapentalen)(2-methyl-4-(4'-ethyl-phenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiyl(2,5-dimethyl-4-thiapentalen)(2-methyl-4-(4'-ethylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiyl(2,5-dimethyl-6-thiapentalen)(2-methyl-4-(4'-ethylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiyl(2-methyl-4-oxapentalen)(2-methyl-4-(4'-ethyl-5 phenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiyl (2-methyl-5-oxapentalen) (2-methyl-4-(4'-ethyl-phenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

10 Dimethylsilandiyl(2-methyl-6-oxapentalen)(2-methyl-4-(4'-ethyl-phenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiyl(2,5-dimethyl-4-oxapentalen)(2-methyl-4-(4'-ethylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

15

Dimethylsilandiyl(2,5-dimethyl-6-oxapentalen)(2-methyl-4-(4'-ethylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiyl(2-methyl-4-azapentalen)(2-methyl-4-(4'-n-propylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiyl (2-methyl-5-azapentalen) (2-methyl-4-(4'-n-propylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

25 Dimethylsilandiyl(2-methyl-6-azapentalen)(2-methyl-4-(4'-n-propylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

30

Dimethylsilandiyl(2-methyl-N-phenyl-6-azapentalen)(2-me-35 thyl-4-(4'-n-propylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiyl(2,5-dimethyl-4-azapentalen)(2-methyl-4-(4'-n-propylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

40 Dimethylsilandiyl(2,5-dimethyl-6-azapentalen)(2-me-thyl-4-(4'-n-propylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

WO 00/64906 PCT/EP00/03315

24

```
Dimethylsilandiyl(2,5-dimethyl-N-phenyl-6-azapentalen)(2-methyl-4-(4'-n-propylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
```

Dimethylsilandiyl(2-methyl-4-thiapentalen)(2-methyl-4-(4'-n-pro-pylphenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiyl (2-methyl-5-thiapentalen) (2-methyl-4-(4'-n-propylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

10 Dimethylsilandiyl(2-methyl-6-thiapentalen)(2-methyl-4-(4'-n-pro-pylphenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiyl(2,5-dimethyl-4-thiapentalen)(2-methyl-4-(4'-n-propylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiyl(2,5-dimethyl-6-thiapentalen)(2-methyl-4-(4'-n-propylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiyl (2-methyl-4-oxapentalen) (2-methyl-4-(4'-n-propylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiyl (2-methyl-5-oxapentalen) (2-methyl-4-(4'-n-pro-pylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

25 Dimethylsilandiyl(2-methyl-6-oxapentalen)(2-methyl-4-(4'-n-propylphenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiyl(2,5-dimethyl-4-oxapentalen)(2-methyl-4-(4'-n-propylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiyl(2,5-dimethyl-6-oxapentalen)(2-methyl-4-(4'-n-propylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

30

45

Dimethylsilandiyl(2-methyl-4-azapentalen)(2-methyl-4-(4'-isopro-35 pylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiyl(2-methyl-5-azapentalen)(2-methyl-4-(4'-isopropylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

40 Dimethylsilandiyl(2-methyl-6-azapentalen)(2-methyl-4-(4'-isopropylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiyl(2-methyl-N-phenyl-4-azapentalen)(2-methyl-4-(4'-isopropylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

```
WO 00/64906
                                25
  Dimethylsilandiyl(2-methyl-N-phenyl-5-azapentalen)(2-me-
  thyl-4-(4'-isopropylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
  Dimethylsilandiyl(2-methyl-N-phenyl-6-azapentalen)(2-me-
5 thyl-4-(4'-isopropylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
  Dimethylsilandiyl(2,5-dimethyl-4-azapentalen)(2-methyl-4-(4'-iso-
  propylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
10 Dimethylsilandiyl(2,5-dimethyl-6-azapentalen)(2-methyl-4-(4'-iso-
  propylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
  Dimethylsilandiyl(2,5-dimethyl-N-phenyl-4-azapentalen)(2-me-
   thyl-4-(4'-isopropylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
15
   Dimethylsilandiyl(2,5-dimethyl-N-phenyl-6-azapentalen)(2-me-
   thyl-4-(4'-isopropylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
```

Dimethylsilandiyl (2-methyl-4-thiapentalen) (2-methyl-4-(4'-isopro-20 pylphenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiyl (2-methyl-5-thiapentalen) (2-methyl-4-(4'-isopropylphenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid

25 Dimethylsilandiyl(2-methyl-6-thiapentalen)(2-methyl-4-(4'-isopropylphenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiyl(2,5-dimethyl-4-thiapentalen)(2-methyl-4-(4'-isopropylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiyl(2,5-dimethyl-6-thiapentalen)(2-methyl-4-(4'-isopropylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

30

45

Dimethylsilandiyl(2-methyl-4-oxapentalen)(2-methyl-4-(4'-isopro-35 pylphenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiyl (2-methyl-5-oxapentalen) (2-methyl-4-(4'-isopropylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

40 Dimethylsilandiyl(2-methyl-6-oxapentalen)(2-methyl-4-(4'-isopropylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiyl(2,5-dimethyl-4-oxapentalen)(2-methyl-4-(4'-isopropylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid



Dimethylsilandiyl(2,5-dimethyl-6-oxapentalen)(2-methyl-4-(4'-iso-propylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiyl(2-methyl-4-azapentalen)(2-methyl-4-(4'-n-butyl-5 phenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiyl(2-methyl-5-azapentalen)(2-methyl-4-(4'-n-butyl-phenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

10 Dimethylsilandiyl(2-methyl-6-azapentalen)(2-methyl-4-(4'-n-butyl-phenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiyl(2-methyl-N-phenyl-4-azapentalen)(2-methyl-4-(4'-n-butylphenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiyl(2-methyl-N-phenyl-5-azapentalen)(2-methyl-4-(4'-n-butylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiyl(2-methyl-N-phenyl-6-azapentalen)(2-me-20 thyl-4-(4'-n-butylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiyl(2,5-dimethyl-4-azapentalen)(2-methyl-4-(4'-n-butylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

25 Dimethylsilandiyl(2,5-dimethyl-6-azapentalen)(2-me-thyl-4-(4'-n-butylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiyl(2,5-dimethyl-N-phenyl-4-azapentalen)(2-methyl-4-(4'-n-butylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiyl(2,5-dimethyl-N-phenyl-6-azapentalen)(2-methyl-4-(4'-n-butylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiyl(2-methyl-4-thiapentalen)(2-methyl-4-(4'-n-bu-35 tylphenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiyl (2-methyl-5-thiapentalen) (2-methyl-4-(4'-n-bu-tylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

40 Dimethylsilandiyl(2-methyl-6-thiapentalen)(2-methyl-4-(4'-n-bu-tylphenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiyl(2,5-dimethyl-4-thiapentalen)(2-methyl-4-(4'-n-butylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiyl(2,5-dimethyl-6-thiapentalen)(2-methyl-4-(4'-n-butylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiyl(2-methyl-4-oxapentalen)(2-methyl-4-(4'-n-butyl-5 phenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiyl (2-methyl-5-oxapentalen) (2-methyl-4-(4'-n-butyl-phenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

10 Dimethylsilandiyl(2-methyl-6-oxapentalen)(2-methyl-4-(4'-n-butyl-phenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiyl(2,5-dimethyl-4-oxapentalen)(2-methyl-4-(4'-n-butylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

15

Dimethylsilandiyl(2,5-dimethyl-6-oxapentalen)(2-methyl-4-(4'-n-butylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiyl(2-methyl-4-azapentalen)(2-methyl-4-(4'-s-butyl-20 phenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiyl (2-methyl-5-azapentalen) (2-methyl-4-(4'-s-butyl-phenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

25 Dimethylsilandiyl(2-methyl-6-azapentalen)(2-methyl-4-(4'-s-butyl-phenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiyl(2-methyl-N-phenyl-4-azapentalen)(2-methyl-4-(4'-s-butylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

30

45

Dimethylsilandiyl(2-methyl-N-phenyl-5-azapentalen)(2-methyl-4-(4'-s-butylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiyl(2-methyl-N-phenyl-6-azapentalen)(2-me-35 thyl-4-(4'-s-butylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiyl(2,5-dimethyl-4-azapentalen)(2-methyl-4-(4'-s-butylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

40 Dimethylsilandiyl(2,5-dimethyl-6-azapentalen)(2-methyl-4-(4'-s-butylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

 $\label{lem:decomposition} \begin{tabular}{ll} Dimethylsilandiyl (2,5-dimethyl-N-phenyl-4-azapentalen) (2-methyl-4-(4'-s-butylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid \\ \end{tabular}$ 





Dimethylsilandiyl(2,5-dimethyl-N-phenyl-6-azapentalen)(2-methyl-4-(4'-s-butylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiyl(2-methyl-4-thiapentalen)(2-methyl-4-(4'-s-bu-5 tylphenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiyl (2-methyl-5-thiapentalen) (2-methyl-4-(4'-s-bu-tylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

10 Dimethylsilandiyl(2-methyl-6-thiapentalen)(2-methyl-4-(4'-s-butylphenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiyl(2,5-dimethyl-4-thiapentalen)(2-methyl-4-(4'-s-butylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiyl(2,5-dimethyl-6-thiapentalen)(2-methyl-4-(4'-s-butylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiyl(2-methyl-4-oxapentalen)(2-methyl-4-(4'-s-butyl-20 phenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiyl(2-methyl-5-oxapentalen)(2-methyl-4-(4'-s-butyl-phenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid

25 Dimethylsilandiyl(2-methyl-6-oxapentalen)(2-methyl-4-(4'-s-butyl-phenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiyl(2,5-dimethyl-4-oxapentalen)(2-methyl-4-(4'-s-butylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiyl(2,5-dimethyl-6-oxapentalen)(2-methyl-4-(4'-s-butylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiyl(2-methyl-4-azapentalen)(2-methyl-4-(4'-tert-bu-35 tylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiyl(2-methyl-5-azapentalen)(2-methyl-4-(4'-tert-butylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

40 Dimethylsilandiyl(2-methyl-6-azapentalen)(2-methyl-4-(4'-tert-butylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiyl(2-methyl-N-phenyl-4-azapentalen)(2-methyl-4-(4'-tert-butylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiyl(2-methyl-N-phenyl-5-azapentalen)(2-methyl-4-(4'-tert-butylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiyl (2-methyl-N-phenyl-6-azapentalen) (2-methyl-4-(4'-tert-butylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiyl(2,5-dimethyl-4-azapentalen)(2-methyl-4-(4'-tert-butylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

10 Dimethylsilandiyl(2,5-dimethyl-6-azapentalen)(2-methyl-4-(4'-tert-butylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiyl(2,5-dimethyl-N-phenyl-4-azapentalen)(2-methyl-4-(4'-tert-butylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiyl(2,5-dimethyl-N-phenyl-6-azapentalen)(2-methyl-4-(4'-tert-butylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiyl(2-methyl-4-thiapentalen)(2-methyl-4-(4'-tert-20 butylphenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiyl(2-methyl-5-thiapentalen)(2-methyl-4-(4'-tert-butylphenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid

25 Dimethylsilandiyl(2-methyl-6-thiapentalen)(2-methyl-4-(4'-tert-butylphenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiyl(2,5-dimethyl-4-thiapentalen)(2-methyl-4-(4'-tert-butylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiyl(2,5-dimethyl-6-thiapentalen)(2-me-thyl-4-(4'-tert-butylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiyl(2-methyl-4-oxapentalen)(2-methyl-4-(4'-tert-bu-35 tylphenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiyl (2-methyl-5-oxapentalen) (2-methyl-4-(4'-tert-butylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

40 Dimethylsilandiyl(2-methyl-6-oxapentalen)(2-methyl-4-(4'-tert-butylphenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiyl(2,5-dimethyl-4-oxapentalen)(2-me-thyl-4-(4'-tert-butylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

30

```
30
```

Dimethylsilandiyl(2,5-dimethyl-6-oxapentalen)(2-methyl-4-(4'-tert-butylphenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiyl(2-methyl-4-azapentalen)(2-methyl-4-(4'-n-pen-5 tylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiyl(2-methyl-5-azapentalen)(2-methyl-4-(4'-n-pentylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

10 Dimethylsilandiyl(2-methyl-6-azapentalen)(2-methyl-4-(4'-n-pen-tylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiyl(2-methyl-N-phenyl-4-azapentalen)(2-methyl-4-(4'-n-pentylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

15

Dimethylsilandiyl(2-methyl-N-phenyl-5-azapentalen)(2-methyl-4-(4'-n-pentylphenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiyl(2-methyl-N-phenyl-6-azapentalen)(2-me-20 thyl-4-(4'-n-pentylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiyl(2,5-dimethyl-4-azapentalen)(2-me-thyl-4-(4'-n-pentylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

25 Dimethylsilandiyl(2,5-dimethyl-6-azapentalen)(2-methyl-4-(4'-n-pentylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiyl(2,5-dimethyl-N-phenyl-4-azapentalen)(2-methyl-4-(4'-n-pentylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

30

45

Dimethylsilandiyl(2,5-dimethyl-N-phenyl-6-azapentalen)(2-methyl-4-(4'-n-pentylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiyl(2-methyl-4-thiapentalen)(2-methyl-4-(4'-n-pen-35 tylphenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiyl(2-methyl-5-thiapentalen)(2-methyl-4-(4'-n-pentylphenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid

40 Dimethylsilandiyl(2-methyl-6-thiapentalen)(2-methyl-4-(4'-n-pen-tylphenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiyl(2,5-dimethyl-4-thiapentalen)(2-methyl-4-(4'-n-pentylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid



Dimethylsilandiyl(2,5-dimethyl-6-thiapentalen)(2-methyl-4-(4'-n-pentylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiyl(2-methyl-4-oxapentalen)(2-methyl-4-(4'-n-pen-5 tylphenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiyl (2-methyl-5-oxapentalen) (2-methyl-4-(4'-n-pentylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

10 Dimethylsilandiyl(2-methyl-6-oxapentalen)(2-methyl-4-(4'-n-pen-tylphenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiyl(2,5-dimethyl-4-oxapentalen)(2-methyl-4-(4'-n-pentylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiyl(2,5-dimethyl-6-oxapentalen)(2-methyl-4-(4'-n-pentylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiyl(2-methyl-4-azapentalen)(2-methyl-4-(4'-n-hexyl-20 phenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiyl(2-methyl-5-azapentalen)(2-methyl-4-(4'-n-hexyl-phenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

25 Dimethylsilandiyl(2-methyl-6-azapentalen)(2-methyl-4-(4'-n-hexyl-phenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiyl(2-methyl-N-phenyl-4-azapentalen)(2-methyl-4-(4'-n-hexylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiyl(2-methyl-N-phenyl-5-azapentalen)(2-methyl-4-(4'-n-hexylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiyl(2-methyl-N-phenyl-6-azapentalen)(2-me-35 thyl-4-(4'-n-hexylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiyl(2,5-dimethyl-4-azapentalen)(2-methyl-4-(4'-n-hexylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

40 Dimethylsilandiyl(2,5-dimethyl-6-azapentalen)(2-methyl-4-(4'-n-hexylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiyl(2,5-dimethyl-N-phenyl-4-azapentalen)(2-methyl-4-(4'-n-hexylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

30



Dimethylsilandiyl(2,5-dimethyl-N-phenyl-6-azapentalen)(2-methyl-4-(4'-n-hexylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiyl(2-methyl-4-thiapentalen)(2-methyl-4-(4'-n-he-5 xylphenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiyl(2-methyl-5-thiapentalen)(2-methyl-4-(4'-n-hexylphenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid

10 Dimethylsilandiyl(2-methyl-6-thiapentalen)(2-methyl-4-(4'-n-he-xylphenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiyl(2,5-dimethyl-4-thiapentalen)(2-methyl-4-(4'-n-hexylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiyl(2,5-dimethyl-6-thiapentalen)(2-methyl-4-(4'-n-hexylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiyl(2-methyl-4-oxapentalen)(2-methyl-4-(4'-n-hexyl-20 phenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiyl(2-methyl-5-oxapentalen)(2-methyl-4-(4'-n-hexyl-phenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid

25 Dimethylsilandiyl(2-methyl-6-oxapentalen)(2-methyl-4-(4'-n-hexyl-phenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiyl(2,5-dimethyl-4-oxapentalen)(2-methyl-4-(4'-n-hexylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiyl(2,5-dimethyl-6-oxapentalen)(2-methyl-4-(4'-n-hexylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiyl(2-methyl-4-azapentalen)(2-methyl-4-(4'-cyclohe-35 xylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiyl (2-methyl-5-azapentalen) (2-methyl-4-(4'-cyclohexylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

40 Dimethylsilandiyl(2-methyl-6-azapentalen)(2-methyl-4-(4'-cyclohe-xylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiyl(2-methyl-N-phenyl-4-azapentalen)(2-methyl-4-(4'-cyclohexylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

30

Dimethylsilandiyl(2-methyl-N-phenyl-5-azapentalen)(2-methyl-4-(4'-cyclohexylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiyl(2-methyl-N-phenyl-6-azapentalen)(2-me-5 thyl-4-(4'-cyclohexylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiyl(2,5-dimethyl-4-azapentalen)(2-methyl-4-(4'-cyclohexylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

10 Dimethylsilandiyl(2,5-dimethyl-6-azapentalen)(2-methyl-4-(4'-cy-clohexylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiyl(2,5-dimethyl-N-phenyl-4-azapentalen)(2-methyl-4-(4'-cyclohexylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiyl(2,5-dimethyl-N-phenyl-6-azapentalen)(2-methyl-4-(4'-cyclohexylphenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiyl(2-methyl-4-thiapentalen)(2-methyl-4-(4'-cyclo-20 hexylphenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiyl(2-methyl-5-thiapentalen)(2-methyl-4-(4'-cyclohexylphenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid

25 Dimethylsilandiyl(2-methyl-6-thiapentalen)(2-methyl-4-(4'-cyclo-hexylphenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiyl(2,5-dimethyl-4-thiapentalen)(2-methyl-4-(4'-cy-clohexylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiyl(2,5-dimethyl-6-thiapentalen)(2-methyl-4-(4'-cy-clohexylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiyl(2-methyl-4-oxapentalen)(2-methyl-4-(4'-cyclohe-35 xylphenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiyl(2-methyl-5-oxapentalen)(2-methyl-4-(4'-cyclohexylphenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid

40 Dimethylsilandiyl(2-methyl-6-oxapentalen)(2-methyl-4-(4'-cyclohe-xylphenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiyl(2,5-dimethyl-4-oxapentalen)(2-methyl-4-(4'-cy-clohexylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiyl(2,5-dimethyl-6-oxapentalen)(2-methyl-4-(4'-cyclohexylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiyl(2-methyl-4-azapentalen)(2-methyl-4-(4'-trime-5 thylsilylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiyl(2-methyl-5-azapentalen)(2-methyl-4-(4'-trimethylsilylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

10 Dimethylsilandiyl(2-methyl-6-azapentalen)(2-methyl-4-(4'-trimethylsilylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiyl(2-methyl-N-phenyl-4-azapentalen)(2-methyl-4-(4'-trimethylsilylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

15

Dimethylsilandiyl(2-methyl-N-phenyl-5-azapentalen)(2-methyl-4-(4'-trimethylsilylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiyl(2-methyl-N-phenyl-6-azapentalen)(2-me-20 thyl-4-(4'-trimethylsilylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiyl(2,5-dimethyl-4-azapentalen)(2-methyl-4-(4'-tri-methylsilylphenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid

25 Dimethylsilandiyl(2,5-dimethyl-6-azapentalen)(2-methyl-4-(4'-tri-methylsilylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiyl(2,5-dimethyl-N-phenyl-4-azapentalen)(2-methyl-4-(4'-trimethylsilylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

30

45

Dimethylsilandiyl(2,5-dimethyl-N-phenyl-6-azapentalen)(2-methyl-4-(4'-trimethylsilylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiyl(2-methyl-4-thiapentalen)(2-methyl-4-(4'-trime-35 thylsilylphenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiyl(2-methyl-5-thiapentalen)(2-methyl-4-(4'-trimethylsilylphenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid

40 Dimethylsilandiyl(2-methyl-6-thiapentalen)(2-methyl-4-(4'-trime-thylsilylphenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiyl(2,5-dimethyl-4-thiapentalen)(2-me-thyl-4-(4'-trimethylsilylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

45

f

Dimethylsilandiy1(2,5-dimethyl-6-thiapentalen)(2-methyl-4-(4'-trimethylsilylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

35

Dimethylsilandiyl(2-methyl-4-oxapentalen)(2-methyl-4-(4'-trime-5 thylsilylphenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiyl(2-methyl-5-oxapentalen)(2-methyl-4-(4'-trime-thylsilylphenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid

10 Dimethylsilandiyl(2-methyl-6-oxapentalen)(2-methyl-4-(4'-trime-thylsilylphenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiyl(2,5-dimethyl-4-oxapentalen)(2-methyl-4-(4'-tri-methylsilylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiyl(2,5-dimethyl-6-oxapentalen)(2-methyl-4-(4'-tri-methylsilylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiyl(2-methyl-4-azapentalen)(2-methyl-4-(4'-adaman-20 tylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiyl(2-methyl-5-azapentalen)(2-methyl-4-(4'-adamantylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

25 Dimethylsilandiyl(2-methyl-6-azapentalen)(2-methyl-4-(4'-adaman-tylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiyl(2-methyl-N-phenyl-4-azapentalen)(2-methyl-4-(4'-adamantylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiyl(2-methyl-N-phenyl-5-azapentalen)(2-methyl-4-(4'-adamantylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiyl(2-methyl-N-phenyl-6-azapentalen)(2-me-35 thyl-4-(4'-adamantylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

 $\label{lem:decomposition} \begin{tabular}{ll} Dimethylsilandiyl (2,5-dimethyl-4-azapentalen) (2-methyl-4-(4'-adamantylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid \\ \end{tabular}$ 

40 Dimethylsilandiyl(2,5-dimethyl-6-azapentalen)(2-methyl-4-(4'-ada-mantylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

 $\label{lem:density} \begin{tabular}{ll} Dimethylsilandiyl (2,5-dimethyl-4-azapentalen) (2-methyl-4-(4'-adamantylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid \\ \end{tabular}$ 



Dimethylsilandiyl(2,5-dimethyl-N-phenyl-4-azapentalen)(2-methyl-4-(4'-adamantylphenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiyl(2,5-dimethyl-N-phenyl-6-azapentalen)(2-me-5 thyl-4-(4'-adamantylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiyl(2-methyl-4-thiapentalen)(2-methyl-4-(4'-adaman-tylphenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid

10 Dimethylsilandiyl(2-methyl-5-thiapentalen)(2-methyl-4-(4'-adaman-tylphenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiyl (2-methyl-6-thiapentalen) (2-methyl-4-(4'-adamantylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

15

Dimethylsilandiyl(2,5-dimethyl-4-thiapentalen)(2-me-thyl-4-(4'-adamantylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiyl(2,5-dimethyl-6-thiapenta-

20 len) (2-methyl-4-(4'-adamantylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiyl(2-methyl-4-oxapentalen)(2-methyl-4-(4'-adaman-tylphenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid

25 Dimethylsilandiyl(2-methyl-5-oxapentalen)(2-methyl-4-(4'-adaman-tylphenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiyl(2-methyl-6-oxapentalen)(2-methyl-4-(4'-adaman-tylphenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid

30

Dimethylsilandiyl(2,5-dimethyl-4-oxapentalen)(2-methyl-4-(4'-adamantylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiyl(2,5-dimethyl-6-oxapentalen)(2-methyl-4-(4'-ada-35 mantylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiyl(2-methyl-4-azapentalen)(2-me-thyl-4-(4'-tris(trifluormethyl)methylphenyl-indenyl) zirkonium-dichlorid

40

Dimethylsilandiyl(2-methyl-5-azapentalen)(2-methyl-4-(4'-tris(trifluormethyl)methylphenyl-indenyl) zirkonium-dichlorid

Dimethylsilandiyl(2-methyl-6-azapentalen)(2-methyl-4-(4'-tris(trifluormethyl)methylphenyl-indenyl) zirkonium-dichlorid

5 Dimethylsilandiyl(2-methyl-N-phenyl-4-azapentalen)(2-methyl-4-(4'-tris(trifluormethyl)methylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiyl(2-methyl-N-phenyl-5-azapentalen)(2-me-

10 thyl-4-(4'-tris(trifluormethyl)methylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiyl(2-methyl-N-phenyl-6-azapentalen)(2-methyl-4-(4'-tris(trifluormethyl)methylphenyl-indenyl)zirkonium-

15 dichlorid

Dimethylsilandiyl(2,5-dimethyl-4-azapentalen)(2-me-thyl-4-(4'-tris(trifluormethyl)methylphenyl-indenyl) zirkonium-dichlorid

20

Dimethylsilandiyl(2,5-dimethyl-6-azapentalen)(2-me-thyl-4-(4'-tris(trifluormethyl)methylphenyl-indenyl) zirkonium-dichlorid

25 Dimethylsilandiyl(2,5-dimethyl-N-phenyl-4-azapentalen)(2-methyl-4-(4'-tris(trifluormethyl)methylphenyl-indenyl) zirkonium-dichlorid

Dimethylsilandiyl(2,5-dimethyl-N-phenyl-6-azapentalen)(2-me-30 thyl-4-(4'-tris(trifluormethyl)methylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiyl(2-methyl-4-thiapentalen)(2-methyl-4-(4'-tris(trifluormethyl)methylphenyl-indenyl)zirkonium-35 dichlorid

Dimethylsilandiyl(2-methyl-5-thiapentalen)(2-methyl-4-(4'-tris(trifluormethyl)methylphenyl-indenyl)zirkonium-dichlorid

40

Dimethylsilandiyl(2-methyl-6-thiapentalen)(2-methyl-4-(4'-tris(trifluormethyl)methylphenyl-indenyl)zirkonium-dichlorid

WO 00/64906 PCT/EP00/03315

Dimethylsilandiyl(2,5-dimethyl-4-thiapentalen)(2-me-thyl-4-(4'-tris(trifluormethyl)methylphenyl-indenyl) zirkonium-dichlorid

38

5 Dimethylsilandiyl(2,5-dimethyl-6-thiapentalen)(2-me-thyl-4-(4'-tris(trifluormethyl)methylphenyl-indenyl) zirkonium-dichlorid

Dimethylsilandiyl(2-methyl-4-oxapentalen)(2-me-

10 thy1-4-(4'-tris(trifluormethyl)methylphenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiyl(2-methyl-5-oxapentalen)(2-methyl-4-(4'-tris(trifluormethyl)methylphenyl-indenyl)zirkonium-15 dichlorid

Dimethylsilandiyl (2-methyl-6-oxapentalen) (2-methyl-4-(4'-tris(trifluormethyl)methylphenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid

20

Dimethylsilandiyl(2,5-dimethyl-4-oxapentalen)(2-me-thyl-4-(4'-tris(trifluormethyl)methylphenyl-indenyl) zirkonium-dichlorid

25 Dimethylsilandiyl(2,5-dimethyl-6-oxapentalen)(2-methyl-4-(4'-tris(trifluormethyl)methylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiyl(2-methyl-4-azapentalen)(2-ethyl-4-(4'-tert-bu-30 tylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiyl(2-methyl-5,6-di-hydro-4-azapentalen)(2-ethyl-4-(4'-tert-butylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

35 Dimethylsilandiyl(2-methyl-4-azapentalen)(2-ethyl-4-(4'-tert-butylphenyl-tetrahydroindenyl) zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiyl(2-methyl-5-azapentalen)(2-n-butyl-4-(4'-tert-butylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

40
Ethyliden(2-methyl-6-azapentalen)(2-methyl-4-(4'-tert-butylphe-nyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiyl(2-methyl-N-trimethylsilyl-4-azapentalen)(2-me-45 thyl-4-(4'-tert-butylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid Dimethylsilandiyl(2-methyl-N-tolyl-5-azapentalen)(2-n-pro-pyl-4-(4'-tert-butylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

Dimethylgermyldiyl(2-methyl-N-phenyl-6-azapentalen)(2-me-5 thyl-4-(4'-tert-butylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

Methylethyliden(2,5-dimethyl-4-azapentalen)(2-methyl-4-(4'-tert-butylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

10 Dimethylsilandiyl(2,5-di-iso-propyl-6-azapentalen)(2-me-thyl-4-(4'-tert-butylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiyl (2,5-dimethyl-N-phenyl-4-azapentalen) (2,6-dimethyl-4-(4'-tert-butylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiyl (2,5-dimethyl-N-phenyl-6-azapentalen) (2-methyl-4-(6'-tert-butylnaphthyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiyl(2,5-dimethyl-N-phenyl-6-azapentalen)(2-me-20 thyl-4-(6'-tert-butylanthracenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiyl(2-methyl-4-phosphapentalen)(2-methyl-4-(4'-tert-butylphenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid

25 Diphenylsilandiyl(2-methyl-5-thiapentalen)(2-methyl-4-(4'-tert-butylphenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid

Methylphenylsilandiyl(2-methyl-6-thiapentalen)(2-methyl-4-(4'-tert-butylphenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid

Methyliden(2,5-dimethyl-4-thiapentalen)(2-methyl-4-(4'-tert-butylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

Dimethylmethyliden(2,5-dimethyl-6-thiapentalen)(2-me-35 thyl-4-(4'-tert-butylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

Diphenylsilandiyl(2,5-dimethyl-4-oxapentalen)(2-me-thyl-4-(4'-tert-butylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

40 Diphenylsilandiyl(2,5-dimethyl-6-oxapentalen)(2-me-thyl-4-(4'-tert-butylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiyl(2-methyl-4-azapentalen)(2-methylindenyl) zirko-niumdichlorid

15

Dimethylsilandiyl(2-methyl-5-azapentalen)(2-methylindenyl) zirko-niumdichlorid

Dimethylsilandiyl(2-methyl-6-azapentalen)(2-methylindenyl) zirko-5 niumdichlorid

Dimethylsilandiyl(2-methyl-N-phenyl-4-azapentalen)(2-methylindenyl) zirkoniumdichlorid

10 Dimethylsilandiyl(2-methyl-N-phenyl-5-azapentalen)(2-methylindenyl) zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiyl(2-methyl-N-phenyl-6-azapentalen)(2-methylindenyl) zirkoniumdichlorid

15

Dimethylsilandiyl(2,5-dimethyl-4-azapentalen)(2-methylindenyl) zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiyl(2,5-dimethyl-6-azapentalen)(2-methylindenyl)

20 zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiyl(2,5-dimethyl-N-phenyl-4-azapentalen)(2-methylindenyl) zirkoniumdichlorid

25 Dimethylsilandiyl(2,5-dimethyl-N-phenyl-6-azapentalen)(2-methylindenyl) zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiyl(2-methyl-4-thiapentalen)(2-methylindenyl)zirkoniumdichlorid

30

Dimethylsilandiyl (2-methyl-5-thiapentalen) (2-methylindenyl) zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiyl(2-methyl-6-thiapentalen)(2-methylindenyl)zirko-35 niumdichlorid

Dimethylsilandiyl(2,5-dimethyl-4-thiapentalen)(2-methylindenyl) zirkoniumdichlorid

40 Dimethylsilandiyl(2,5-dimethyl-6-thiapentalen)(2-methylindenyl) zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiyl (2-methyl-4-oxapentalen) (2-methylindenyl) zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiyl(2-methyl-5-oxapentalen)(2-methylindenyl)zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiyl(2-methyl-6-oxapentalen)(2-methylindenyl)zirko-5 niumdichlorid

Dimethylsilandiyl(2,5-dimethyl-4-oxapentalen)(2-methylindenyl) zirkoniumdichlorid

10 Dimethylsilandiyl(2,5-dimethyl-6-oxapentalen)(2-methylindenyl)
zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiyl(2-methyl-4-azapentalen)(indenyl) zirkoniumdichlorid

15

Dimethylsilandiyl(2-methyl-5-azapentalen)(indenyl) zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiyl(2-methyl-6-azapentalen)(indenyl) zirkoniumdich-20 lorid

Dimethylsilandiyl(2-methyl-N-phenyl-4-azapentalen)(indenyl) zir-koniumdichlorid

25 Dimethylsilandiyl(2-methyl-N-phenyl-5-azapentalen)(indenyl) zir-koniumdichlorid

Dimethylsilandiyl(2-methyl-N-phenyl-6-azapentalen)(indenyl) zir-koniumdichlorid

30

Dimethylsilandiyl(2,5-dimethyl-4-azapentalen)(indenyl) zirkonium-dichlorid

Dimethylsilandiyl(2,5-dimethyl-6-azapentalen)(indenyl) zirkonium-35 dichlorid

Dimethylsilandiyl(2,5-dimethyl-N-phenyl-4-azapentalen)(indenyl) zirkoniumdichlorid

40 Dimethylsilandiyl(2,5-dimethyl-N-phenyl-6-azapentalen)(indenyl) zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiyl(2-methyl-4-thiapentalen)(indenyl)zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiyl (2-methyl-5-thiapentalen) (indenyl) zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiyl(2-methyl-6-thiapentalen)(indenyl)zirkoniumdich-5 lorid

Dimethylsilandiyl(2,5-dimethyl-4-thiapentalen)(indenyl) zirkoniumdichlorid

10 Dimethylsilandiyl(2,5-dimethyl-6-thiapentalen)(indenyl) zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiyl (2-methyl-4-oxapentalen) (indenyl) zirkoniumdichlorid

15

Dimethylsilandiyl(2-methyl-5-oxapentalen)(indenyl)zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiyl (2-methyl-6-oxapentalen) (indenyl) zirkoniumdich20 lorid

Dimethylsilandiyl(2,5-dimethyl-4-oxapentalen)(indenyl) zirkonium-dichlorid

25 Dimethylsilandiyl(2,5-dimethyl-6-oxapentalen)(indenyl) zirkonium-dichlorid

Dimethylsilandiyl(2-methyl-4-azapentalen)(2-methyl-4-phenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiyl(2-methyl-5-azapentalen)(2-methyl-4-phenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiyl(2-methyl-6-azapentalen)(2-methyl-4-phenyl-inde-35 nyl) zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiyl(2-methyl-N-phenyl-4-azapentalen)(2-methyl-4-phenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

40 Dimethylsilandiyl(2-methyl-N-phenyl-5-azapentalen)(2-methyl-4-phenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiyl(2-methyl-N-phenyl-6-azapentalen)(2-methyl-4-phenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiyl(2,5-dimethyl-4-azapentalen)(2-methyl-4-phenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiyl(2,5-dimethyl-6-azapentalen)(2-methyl-4-phenyl-5 indenyl) zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiyl(2,5-dimethyl-N-phenyl-4-azapentalen)(2-methyl-4-phenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

10 Dimethylsilandiyl(2,5-dimethyl-N-phenyl-6-azapentalen)(2-methyl-4-phenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiyl(2-methyl-4-thiapentalen)(2-methyl-4-phenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiyl(2-methyl-5-thiapentalen)(2-methyl-4-phenyl-in-denyl)zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiyl(2-methyl-6-thiapentalen)(2-methyl-4-phenyl-in-20 denyl)zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiyl(2,5-dimethyl-4-thiapentalen)(2-methyl-4-phenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

25 Dimethylsilandiyl(2,5-dimethyl-6-thiapentalen)(2-methyl-4-phenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiyl(2-methyl-4-oxapentalen)(2-methyl-4-phenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid

30
Dimethylsilandiyl(2-methyl-5-oxapentalen)(2-methyl-4-phenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiyl(2-methyl-6-oxapentalen)(2-methyl-4-phenyl-inde-35 nyl)zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiyl(2,5-dimethyl-4-oxapentalen)(2-methyl-4-phenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

40 Dimethylsilandiyl(2,5-dimethyl-6-oxapentalen)(2-methyl-4-phenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiyl (2-methyl-4-azapentalen) (2-methyl-4,5-benzo-indenyl) zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiyl (2-methyl-5-azapentalen) (2-methyl-4,5-benzo-indenyl) zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiyl (2-methyl-6-azapentalen) (2-methyl-4,5-benzo-in-5 denyl) zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiyl(2-methyl-N-phenyl-4-azapentalen)(2-methyl-4,5-benzo-indenyl) zirkoniumdichlorid

10 Dimethylsilandiyl(2-methyl-N-phenyl-5-azapentalen)(2-methyl-4,5-benzo-indenyl) zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiyl(2-methyl-N-phenyl-6-azapentalen)(2-methyl-4,5-benzo-indenyl) zirkoniumdichlorid

15

45

Dimethylsilandiyl(2,5-dimethyl-4-azapentalen)(2-methyl-4,5-benzo-indenyl)zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiyl(2,5-dimethyl-6-azapentalen)(2-methyl-4,5-benzo-20 indenyl) zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiyl(2,5-dimethyl-N-phenyl-4-azapentalen)(2-methyl-4,5-benzo-indenyl) zirkoniumdichlorid

25 Dimethylsilandiyl(2,5-dimethyl-N-phenyl-6-azapentalen)(2-methyl-4,5-benzo-indenyl) zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiyl(2-methyl-4-thiapentalen)(2-methyl-4,5-benzo-in-denyl)zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiyl(2-methyl-5-thiapentalen)(2-methyl-4,5-benzo-indenyl)zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiyl (2-methyl-6-thiapentalen) (2-methyl-4,5-benzo-in-35 denyl)zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiyl(2,5-dimethyl-4-thiapentalen)(2-methyl-4,5-benzo-indenyl) zirkoniumdichlorid

40 Dimethylsilandiyl(2,5-dimethyl-6-thiapentalen)(2-methyl-4,5-benzo-indenyl) zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiyl(2-methyl-4-oxapentalen)(2-methyl-4,5-benzo-indenyl)zirkoniumdichlorid

dichlorid

Dimethylsilandiyl(2-methyl-5-oxapentalen)(2-methyl-4,5-benzo-indenyl)zirkoniumdichlorid

45

Dimethylsilandiyl(2-methyl-6-oxapentalen)(2-methyl-4,5-benzo-in-5 denyl)zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiyl(2,5-dimethyl-4-oxapentalen)(2-methyl-4,5-benzo-indenyl) zirkoniumdichlorid

10 Dimethylsilandiyl(2,5-dimethyl-6-oxapentalen)(2-methyl-4,5-benzoindenyl) zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4-azapentalen)zirkoniumdichlorid

15 Dimethylsilandiylbis(2-methyl-5-azapentalen) zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiylbis(2-methyl-6-azapentalen) zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiylbis(2-methyl-N-phenyl-4-azapentalen) zirkonium-20 dichlorid

Dimethylsilandiylbis(2-methyl-N-phenyl-5-azapentalen) zirkonium-

25 Dimethylsilandiylbis(2-methyl-N-phenyl-6-azapentalen) zirkonium-dichlorid

Dimethylsilandiylbis(2,5-dimethyl-4-azapentalen) zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiylbis(2,5-dimethyl-6-azapentalen) zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiylbis(2,5-dimethyl-N-phenyl-4-azapentalen) zirko-35 niumdichlorid

Dimethylsilandiylbis(2,5-dimethyl-N-phenyl-6-azapentalen) zirko-niumdichlorid

40 Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4-thiapentalen)zirkoniumdichlorid
Dimethylsilandiylbis(2-methyl-5-thiapentalen)zirkoniumdichlorid
Dimethylsilandiylbis(2-methyl-6-thiapentalen)zirkoniumdichlorid
45

WO 00/64906 PCT/EP00/03315

46

```
Dimethylsilandiylbis(2,5-dimethyl-4-thiapentalen) zirkoniumdich-
   lorid
  Dimethylsilandiylbis(2,5-dimethyl-6-thiapentalen) zirkoniumdich-
 5 lorid
  Dimethylsilandiylbis (2-methyl-4-oxapentalen) zirkoniumdichlorid
  Dimethylsilandiylbis (2-methyl-5-oxapentalen) zirkoniumdichlorid
10
   Dimethylsilandiylbis(2-methyl-6-oxapentalen)zirkoniumdichlorid
   Dimethylsilandiylbis(2,5-dimethyl-4-oxapentalen)zirkoniumdichlo-
   rid
15
   Dimethylsilandiylbis(2,5-dimethyl-6-oxapentalen)zirkoniumdichlo-
   rid
   Des weiteren sind die Metallocene, bei denen das Zirkoniumfrag-
20 ment "-zirkonium-dichlorid" die Bedeutungen
   Zirkonium-monochloro-mono-(2,4-di-tert.-butyl-phenolat)
   Zirkonium-monochloro-mono-(2,6-di-tert.-butyl-phenolat)
25
   Zirkonium-monochloro-mono-(3,5-di-tert.-butyl-phenolat)
   Zirkonium-monochloro-mono-(2,6-di-sec.-butyl-phenolat)
30 Zirkonium-monochloro-mono-(2,4-di-methylphenolat)
   Zirkonium-monochloro-mono-(2,3-di-methylphenolat)
   Zirkonium-monochloro-mono-(2,5-di-methylphenolat)
35
   Zirkonium-monochloro-mono-(2,6-di-methylphenolat)
   Zirkonium-monochloro-mono-(3,4-di-methylphenolat)
40 Zirkonium-monochloro-mono-(3,5-di-methylphenolat)
   Zirkonium-monochloro-monophenolat
   Zirkonium-monochloro-mono-(2-methylphenolat)
```

Zirkonium-monochloro-mono-(3-methylphenolat)

```
Zirkonium-monochloro-mono-(4-methylphenolat)
  Zirkonium-monochloro-mono-(2-ethylphenolat)
5 Zirkonium-monochloro-mono-(3-ethylphenolat)
   Zirkonium-monochloro-mono-(4-ethylphenolat)
   Zirkonium-monochloro-mono-(2-sec.-butylphenolat)
10
   Zirkonium-monochloro-mono-(2-tert.-butylphenolat)
   Zirkonium-monochloro-mono-(3-tert.-butylphenolat)
15 Zirkonium-monochloro-mono-(4-sec.-butylphenolat)
   Zirkonium-monochloro-mono-(4-tert.-butylphenolat)
   Zirkonium-monochloro-mono-(2-isopropyl-5-methylphenolat)
20
   Zirkonium-monochloro-mono-(4-isopropyl-3-methylphenolat)
   Zirkonium-monochloro-mono-(5-isopropyl-2-methylphenolat)
25 Zirkonium-monochloro-mono-(5-isopropyl-3-methylphenolat)
   Zirkonium-monochloro-mono-(2,4-bis-(2-methyl-2-butyl)-phenolat)
   Zirkonium-monochloro-mono-(2,6-di-tert.-butyl-4-methyl-phenolat)
30
   Zirkonium-monochloro-mono-(4-nonylphenolat)
   Zirkonium-monochloro-mono-(1-naphtholat)
35 Zirkonium-monochloro-mono-(2-naphtholat)
   Zirkonium-monochloro-mono-(2-phenylphenolat)
   Zirkonium-monochloro-mono-(tert. butoxid)
40
   Zirkonium-monochloro-mono-(N-methylanilid)
   Zirkonium-monochloro-mono-(2-tert.-butylanilid)
45 Zirkonium-monochloro-mono-(tert.-butylamid)
```

WO 00/64906 PCT/EP00/03315

48

Zirkonium-monochloro-mono-(di-iso.-propylamid)

Zirkonium-monochloro-mono-methyl

5 Zirkonium-monochloro-mono-benzyl

Zirkonium-monochloro-mono-neopentyl, hat, Beispiele für die erfindungsgemäßen Metallocene.

10 Weiterhin bevorzugt sind die entsprechenden Zirkondimethyl-Verbindungen, die entsprechenden Zirkon-n4-Butadien-Verbindungen, sowie die entsprechenden Verbindungen mit 1,2-(1-methyl-ethandiyl)-, 1,2-(1,1-dimethyl-ethandiyl)- und 1,2(1,2-dimethyl-ethandiyl)-Brücke.

15

Zur Herstellung des erfindungsgemäßen Katalysatorsystems kann eine oder mehrere Verbindungen der Formeln (I) mit einer Organometallübergangsverbindung der Formel (IV) in jedem beliebigen stöchiometrischen Verhältnis umgesetzt werden.

20 Das erfindungsgemäße Katalysatorsystem kann zusätzlich eine Aluminiumverbindung der Formel (V)

30

enthalten.

Die Reste R<sup>20</sup> in Formel (V) können gleich oder verschieden sein 35 und ein Halogenatom, ein Wasserstoffatom, eine  $C_1-C_{40}$ -kohlenstoffhaltige Gruppe, bevorzugt C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-Alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-Halogenalkyl,  $C_6-C_{20}-Aryl$ ,  $C_6-C_{20}-Halogenaryl$ ,  $C_7-C_{40}-Arylalkyl$ ,  $C_7-C_{40}-Halogena-C_{40}-Arylalkyl$ rylalkyl, C7-C40-Alkylaryl oder C7-C40-Halogenalkylaryl, bedeuten.

40 Bevorzugt für  $R^{20}$  sind  $C_1-C_6-Alkyl-Gruppen$ , besonders bevorzugt für R<sup>20</sup> sind C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl-Gruppen.

Die Verbindung der Formel (V) in jedem beliebigen stöchiometrischen Verhältnis zugegeben werden.

PCT/EP00/03315 WO 00/64906

Bei der Herstellung des erfindungsgemäßen Katalysatorsystems wird ein Mol-Verhältnis B : M zwischen den Verbindungen der Formeln (I) und der Formel (IV) von 0,01 bis 10000 eingesetzt. Bevorzugt wird ein Mol-Verhältnis von 0.1 bis 1000, ganz besonders bevor-5 zugt wird ein Mol-Verhältnis von 1 bis 100 eingesetzt. Hierzu kann eine Verbindung der Formel (V) in einem Mol-Verhältnis Al: M von 0.01 bis 10000 zusätzlich zugegeben werden. Bevorzugt wird ein Mol-Verhältnis von 0.1 bis 1000, ganz besonders bevorzugt wird ein Mol-Verhältnis von 1 bis 100 eingesetzt.

10

eingesetzt werden.

Die Verbindungen können in jeder denkbaren Kombination miteinander in Kontakt gebracht werden. Eine mögliche Verfahrensweise ist, daß eine Organoübergangsmetallverbindung der Formel (IV) in einem aliphatischen oder aromatischen Lösemittel gelöst bzw. sus-15 pendiert wird. Danach wird eine Verbindung der Formel (V) in gelöster bzw. in suspendierter Form zugegeben. Die Reaktionszeit liegt zwischen 1 Minute und 24 Stunden, wobei eine Reaktionszeit zwischen 5 Minuten und 120 Minuten bevorzugt wird. Die Reaktionstemperatur liegt zwischen -10°C und + 200°C, wobei eine Temperatur 20 zwischen 0 °C und 50 °C bevorzugt wird. Im Anschluß daran wird eine Organoborverbindung der Formel (I) entweder in Substanz oder in gelöster bzw. in suspendierter Form zugegeben. Die Reaktionszeit liegt zwischen 1 Minute und 24 Stunden, wobei eine Reaktionszeit zwischen 5 Minuten und 120 Minuten bevorzugt wird. Die 25 Reaktionstemperatur liegt zwischen -10 °C und + 200 °C, wobei eine Temperatur zwischen 0 °C und 50 °C bevorzugt wird. Die einzelnen

henfolge, in den Polymerisationskessel eingegeben werden. 30 Die erfindungsgemäßen Katalysatorsysteme können auch geträgert

Komponeneten können auch nacheinander, in einer beliebigen Rei-

Die Trägerkomponente des erfindungsgemäßen Katalysatorsystems kann ein beliebiger organischer oder anorganischer, inerter Fest-

35 stoff sein, insbesondere ein poröser Träger wie Talk, anorganische Oxide und feinteilige Polymerpulver (z.B. Polyolefine).

Geeignete anorganische Oxide finden sich in den Gruppen 2, 3, 4, 5, 13, 14, 15 und 16 des Periodensystems der Elemente. Beispiele 40 für als Träger bevorzugte Oxide umfassen Siliciumdioxid, Aluminiumoxid, sowie Mischoxide der beiden Elemente und entsprechende Oxid-Mischungen. Andere anorganische Oxide, die allein oder in Kombination mit den zuletzt genannten bevorzugten oxiden Trägern eingesetzt werden können, sind z.B. MgO,  $ZrO_2$ ,  $TiO_2$  oder  $B_2O_3$ , um 45 nur einige zu nennen.

Die verwendeten Trägermaterialien weisen eine spezifische Oberfläche im Bereich von 10 bis 1000 m²/g, ein Porenvolumen im Bereich von 0,1 bis 5 ml/g und eine mittlere Partikelgröße von 1 bis 500 µm auf. Bevorzugt sind Träger mit einer spezifischen

5 Oberfläche im Bereich von 50 bis 500 µm, einem Porenvolumen im Bereich zwischen 0,5 und 3,5 ml/g und einer mittleren Partikelgröße im Bereich von 5 bis 350 µm. Besonders bevorzugt sind Träger mit einer spezifischen Oberfläche im Bereich von 200 bis 400 m²/g, einem Porenvolumen im Bereich zwischen 0,8 bis 3,0 ml/g und einer mittleren Partikelgröße von 10 bis 200 µm.

Wenn das verwendete Trägermaterial von Natur aus einen geringen Feuchtigkeitsgehalt oder Restlösemittelgehalt aufweist, kann eine Dehydratisierung oder Trocknung vor der Verwendung unterbleiben. 15 Ist dies nicht der Fall, wie bei dem Einsatz von Silicagel als Trägermaterial, ist eine Dehydratisierung oder Trocknung empfehlenswert. Die thermische Dehydratisierung oder Trocknung des Trägermaterials kann unter Vakuum und gleichzeitiger Inertgasüberlagerung (z.B. Stickstoff) erfolgen. Die Trocknungstemperatur liegt 20 im Bereich zwischen 100 und 1000 °C, vorzugsweise zwischen 200 und 800 °C. Der Parameter Druck ist in diesem Fall nicht entscheidend. Die Dauer des Trocknungsprozesses kann zwischen 1 und 24 Stunden betragen. Kürzere oder längere Trocknungsdauern sind möglich, vorausgesetzt, daß unter den gewählten Bedingungen die Gleichge-25 wichtseinstellung mit den Hydroxylgruppen auf der Trägeroberfläche erfolgen kann, was normalerweise zwischen 4 und 8 Stunden erfordert.

Eine Dehydratisierung oder Trocknung des Trägermaterials ist auch 30 auf chemischem Wege möglich, indem das adsorbierte Wasser und die Hydroxylgruppen auf der Oberfläche mit geeigneten Inertisierungsmitteln zur Reaktion gebracht werden. Durch die Umsetzung mit dem Inertisierungsreagenz können die Hydroxylgruppen vollständig oder auch teilweise in eine Form überführt werden, die zu keiner nega-35 tiven Wechselwirkung mit den katalytisch aktiven Zentren führen. Geeignete Inertisierungsmittel sind beispielsweise Siliciumhalogenide und Silane, wie Siliciumtetrachlorid, Chlortrimethylsilan, Dimethylaminotrichlorsilan oder metallorganische Verbindungen von Aluminium-, Bor und Magnesium wie beispielsweise Trimethylalu-40 minium, Triethylaluminium, Triisobutylaluminium, Triethylboran, Dibutylmagnesium. Die chemische Dehydratisierung oder Inertisierung des Trägermaterials erfolgt beispielsweise dadurch, daß man unter Luft- und Feuchtigkeitsausschluß eine Suspension des Trägermaterials in einem geeigneten Lösemittel mit dem Inertisie-45 rungsreagenz in reiner Form oder gelöst in einem geeigneten Lösemittel zur Reaktion bringt. Geeignete Lösemittel sind z.B. aliphatische oder aromatische Kohlenwasserstoffe wie Pentan, Hexan,

Heptan, Toluol oder Xylol. Die Inertisierung erfolgt bei Temperaturen zwischen 25°C und 120°C, bevorzugt zwischen 50°C und 70°C.

Höhere und niedrigere Temperaturen sind möglich. Die Dauer der Reaktion beträgt zwischen 30 Minuten und 20 Stunden, bevorzugt 1

5 bis 5 Stunden. Nach dem vollständigen Ablauf der chemischen Dehydratisierung wird das Trägermaterial durch Filtration unter Inertbedingungen isoliert, ein- oder mehrmals mit geeigneten inerten Lösemitteln wie sie bereits zuvor beschrieben worden sind gewaschen und anschließend im Inertgasstrom oder am Vakuum getrock
10 net.

Organische Trägermaterialien wie feinteilige Polyolefinpulver (z.B. Polyethylen, Polypropylen oder Polystyrol) können auch verwendet werden und sollten ebenfalls vor dem Einsatz von anhaftender Feuchtigkeit, Lösemittelresten oder anderen Verunreinigungen durch entsprechende Reinigungs- und Trocknungsoperationen befreit werden.

Die erfindungsgemäßen Katalysatorsysteme können in jeder denkba-20 ren Kombination mit dem Träger in Kontakt gebracht werden. Eine denkbare Variante ist, daß eine Organometallverbindung der Formel IV in einem aliphatischen oder aromatischen Lösemittel wie Toluol, Heptan, Tetrahydrofuran oder Diethylether vorgelegt wird. Anschließend wird eine oder mehrere Verbindungen der Formel (V) 25 entweder in Substanz oder in gelöster Form zugegeben. Die Reaktionszeit liegt zwischen 1 Minute und 24 Stunden, wobei eine Reaktionszeit zwischen 5 Minuetn und 120 Minuten bevorzugt wird. Die Reaktionstemperatur liegt zwischen -10°C und +200°C, wobei eine Temperatur zwischen 0°C und 50°C bevorzugt wird. Danach erfolgt 30 die Zugabe einer oder mehrerer Verbindungen der Formel (I) entweder in Substanz oder in gelöster Form. Auch hier liegt die Reaktionszeit zwischen 1 Minute und 24 Stunden, wobei eine Reaktionszeit zwischen 5 Minuetn und 120 Minuten bevorzugt wird. Die Reaktionstemperatur liegt zwischen -10°C und +200°C, wobei eine Tempe-35 ratur zwischen 0°C und 50°C bevorzugt wird. Alle Edukte können in jedem beliebigen stöchiometrischen Verhältnis eingesetzt werden. Bevorzugt wird ein Molverhältnis Al:M¹ zwischen den Verbindungen der Formel (V) und der Formel (IV) von 0,1 bis 10000, ganz besonders bevorzugt wird ein Molverhältnis von 1 bis 100 eingesetzt. 40 Bevorzugt wird ein Molverhältnis B:M1 zwischen den Verbindungen der Formel (I) und der Formel (IV) von 0.1 bis 1000, ganz besonders bevorzugt wird ein Molverhältnis von 1 bis 100 eingesetzt.

Die so erhaltene Zubereitung wird dann mit dem dehydratisierten 45 oder inertisierten Trägermaterial vermischt, das Lösemittel entfernt und das resultierende geträgerte Metallocen-Katalysatorsystem getrocknet, um sicherzustellen, daß das Lösemittel vollstän-

WO 00/64906 PCT/EP00/03315

52

dig oder zum größten Teil aus den Poren des Trägermaterials entfernt wird. Der geträgerte Katalysator wird als frei fließendes Pulver erhalten.

5 Die vorliegende Erfindung betrifft auch ein Verfahren zur Herstellung eines Polyolefins durch Polymerisation einer oder mehrerer Olefine in Gegenwart des erfindungsgemäßen Katalysatorsystems, enthaltend mindestens eine Übergangsmetallkomponente der Formel (IV). Unter dem Begriff Polymerisaton wird eine Homopolymerisation wie auch eine Copolymerisation verstanden.

Bevorzugt werden Olefine der Formel  $R_m$ -CH=CH- $R_n$  polymerisiert, worin  $R_m$  und  $R_n$  gleich oder verschieden sind und ein Wasserstoffatom oder einen kohlenstoffhaltigen Rest mit 1 bis 20 C-Atomen, insbesondere 1 bis 10 C-Atome, bedeuten, und  $R_m$  und  $R_n$  zusammen mit den sie verbindenden Atomen einen oder mehrere Ringe bilden können.

Beispiele für solche Olefine sind 1-Olefine mit 2 - 40, vorzugsweise 2 bis 10 Kohlenstoffatomen, wie Ethen, Propen, 1-Buten, 20 1-Penten, 1-Hexen, 4-Methyl-1-penten oder 1-Octen, Styrol, Diene

20 1-Penten, 1-Hexen, 4-Methyl-1-penten oder 1-Octen, Styrol, Diene wie 1,3-Butadien, 1,4-Hexadien, Vinylnorbornen, Norbornadien, Ethylnorbornadien und cyclische Olefine wie Norbornen, Tetracyclododecen oder Methylnorbornen. Bevorzugt werden in dem erfindungsgemäßen Verfahren Propen oder Ethen homopolymerisiert, oder

25 Propen mit Ethen und/oder mit einem oder mehreren 1-Olefinen mit 4 bis 20 C-Atomen, wie Hexen, und/oder einem oder mehreren Dienen mit 4 bis 20 C-Atomen, wie 1,4-Butadien, Norbornadien, Ethylidennorbonen oder Ethylnorbornadien, copolymerisiert. Beispiele solcher Copolymere sind Ethen/Propen-Copolymere oder Ethen/Pro-

30 pen/1,4-Hexadien-Terpolymere.

Die Polymerisation wird bei einer Temperatur von -60°C bis 300 °C bevorzugt 50°C bis 200 °C, ganz besonders bevorzugt 50°C - 80 °C durchgeführt. Der Druck beträgt 0,5 bis 2000 bar, bevorzugt 5 bis 35 64 bar.

Die Polymerisation kann in Lösung, in Masse, in Suspension oder in der Gasphase, kontinuierlich oder diskontinuierlich, ein- oder mehrstufig durchgeführt werden.

40

Das erfindungsgemäß dargestellte Katalysatorsystem kann als einzige Katalysatorkomponente für die Polymerisation von Olefinen mit 2 bis 20 C-Atomen eingesetzt werden, oder bevorzugt in Kombination mit mindestens einer Alkylverbindung der Elemente aus der 1. bis III. Hauptgruppe des Periodensystems, wie z.B. einem Alu-

minium-, Magnesium- oder Lithiumalkyl oder einem Aluminoxan eingesetzt werden. Die Alkylverbindung wird dem Monomeren oder Suspensionsmittel zugesetzt und dient zur Reinigung des Monomeren von Substanzen, die die Katalysatoraktivität beeinträchtigen können. Die Menge der zugesetzten Alkylverbindung hängt von der Qualität der eingesetzten Monomere ab.

5

Als Molmassenregler und/oder zur Steigerung der Aktivität wird, falls erforderlich, Wasserstoff zugegeben.

Bei der Polymerisation kann außerdem ein Antistatikum zusammen 10 mit oder getrennt von dem eingesetzten Katalysatorsystem in das Polymerisationssystem eindosiert werden.

Die mit dem erfindungsgemäßen Katalysatorsystem dargestellten Polymere zeigen eine gleichmäßige Kornmorphologie und weisen keine 15 Feinkornanteile auf. Bei der Polymerisation mit dem erfindungsgemäßen Katalysatorsystem treten keine Beläge oder Verbackungen auf.

Mit dem erfindungsgemäßen Katalysatorsystem werden Polymere, wie 20 Polypropylen mit außerordentlich hoher Stereo- und Regiospezifität erhalten.

Das isotaktische Polypropylen, das mit dem erfindungsgemäßen Katalysatorsystem hergestellt worden ist, zeichnet sich durch einen

- 25 Anteil an 2-1-insertierten Propeneinheiten RI < 0.5% bei einer Triaden-Taktizität TT > 98.0% und einen Schmelzpunkt > 156°C aus, wobei  $M_w/M_n$  des erfindungsgemäßen Polypropylens zwischen 2.5 und 3.5 liegt.
- 30 Die mit dem erfindungsgemäßen Katalysatorsystem herstellbaren Copolymere zeichnen sich durch eine gegenüber dem Stand der Technik deutlich höhere Molmasse aus. Gleichzeitig sind solche Copolymere durch Einsatz des erfindungsgemäßen Katalysatorsystems mit hoher Produktivität bei technisch relevanten Prozessparametern ohne Belagsbildung herstellbar.

Die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten Polymere sind insbesondere zur Herstellung reißfester, harter und steifer Formkörper wie Fasern, Filamente, Spritzgußteile, Folien, Platten 40 oder Großhohlkörpern (z.B. Rohre) geeignet.

Die nachfolgenden Beispiele dienen zur näheren Erläuterung der Erfindung.

45 Allgemeine Angaben: Herstellung und Handhabung der Verbindungen erfolgten unter Ausschulß von Luft und Feuchtigkeit unter Argonschutz (Schlenk-Technik). Alle benötigten Lösemittel wurden vor

WO 00/64906 PCT/EP00/03315

Gebrauch durch mehrstündiges Sieden über geeignete Trockenmittel und anschließende Destillation unter Argon absolutiert. Zur Charakterisierung der Verbindungen wurden Proben aus den einzelnen Reaktions-mischungen entnommen und im Ölpumpenvakuum getrocknet.

54

5

Beispiel 1: Synthese von Bis (pentafluorophenyloxy) methylalan (1)

5.2 ml Trimethylaluminium (2M in Exxol, 10.8 mmol) werden in 40 ml Toluol vorgelegt und auf -40°C gekühlt. Zu dieser Lösung werden 10 4.0 g (21.6 mmol) Pentafluorophenol in 40 ml Toluol über einen Zeitraum von 30 Minuten zugetropft. Man rührt 15 Minuten bei -40 °C und läßt anschließend die Reaktionslösung auf Raumtemperatur erwärmen. Es wird eine Stunde bei Raumtemperatur nachgerührt. Es resultiert eine farblose Lösung (0.14 M bezogen auf Al) von 15 Bis (pentafluoro-phenyloxy) methylalan.

19F-NMR ( $C_6D_6$ ):  $\delta = -160.5$  ppm (m, 4F, o- $C_6F_5$ ); -161.8 ppm (m, 2F, p- $C_6F_5$ ); -166.3 ppm (m, 4F, m- $C_6F_5$ ).

20 1H-NMR ( $C_6D_6$ ):  $\delta = -0.4$  ppm (s, 3H,  $CH_3$ ).

Beispiel 2: Synthese von Bis (pentafluorophenyloxy) ethylalan (2)

5.0 ml Triethylaluminium (2.1 M in Vasol, 10.5 mmol) werden in 40
25 ml Toluol vorgelegt und auf -40°C gekühlt. Zu dieser Lösung werden
4.0 g (21.0 mmol) Pentafluorophenol in 40 ml Toluol über einen
Zeitraum von 30 Minuten zugetropft. Man rührt 15 Minuten bei -40
°C und läßt anschließend die Reaktionslösung auf Raumtemperatur
erwärmen. Es wird eine Stunde bei Raumtemperatur nachgerührt. Es
30 resultiert eine farblose Lösung (0.13 M bezogen auf Al) von
Bis (pentafluoro-phenyloxy) ethylalan.

19F-NMR ( $C_6D_6$ ):  $\delta = -160.9$  ppm (m, 4F, o- $C_6F_5$ ); -162.1 ppm (m, 2F, p- $C_6F_5$ ); -167.3 ppm (m, 4F, m- $C_6F_5$ )

35

1H-NMR ( $C_6D_6$ ):  $\delta = 0.5$  ppm (t, 3H,  $CH_3$ ), 1.6 ppm (q, 2H,  $CH_2$ ).

Beispiel 3: Synthese von Bis (pentafluoroanilin) methyalan (3)

40 5.0 ml Trimethylaluminium (2.1 M in Exxol, 10.5 mmol) werden in 40 ml Toluol vorgelegt und auf -40°C gekühlt. Zu dieser Lösung werden 3.8 g (21.0 mmol) Pentafluoroanilin in 40 ml Toluol über einen Zeitraum von 30 Minuten zugetropft. Man rührt 15 Minuten bei -40 °C und läßt anschließend die Reaktionslösung auf Raumtem-45 peratur erwärmen. Es wird zwei Stunde bei Raumtemperatur nachge-

40

rührt. Es resultiert eine gelbliche Lösung (0.13 M bezogen auf Al) von Bis (pentafluoro-anilin) methylalan.

19F-NMR ( $C_6D_6$ ):  $\delta = -162.9$  ppm (m, 4F,0- $C_6F_5$ ); -164.1 ppm (m, 2F, 5 p- $C_6F_5$ ); -171.3 ppm (m, 4F, m- $C_6F_5$ )

1H-NMR ( $C_6D_6$ ):  $\delta = -0.4$  ppm (t, 3H,  $CH_3$ ), 5.6 ppm (s, 1H, NH).

Beispiel 4: Synthese von Bis(bis(pentafluorophenyl)methylenme-10 thyalan (4)

5.0 ml Trimethylaluminium (2.1 M in Exxol, 10.5 mmol) werden in 40 ml Toluol vorgelegt und auf -40°C gekühlt. Zu dieser Lösung werden 7.6 g (21.0 mmol) Bis(pentafluorophenyl)carbinol in 40 ml 15 Toluol über einen Zeitraum von 30 Minuten zugetropft. Man rührt 15 Minuten bei -40 °C und läßt anschließend die Reaktionslösung auf Raumtemperatur erwärmen. Es wird zwei Stunde bei Raumtempera-

tur nachgerührt. Es resultiert eine gelbliche Lösung (0.13 M bezogen auf Al) von Bis (bis (pentafluorophenyl) methylenmethyalan.

20  $19F-NMR (C_6D_6): \delta = -140.6 \text{ ppm (m, } 4F, \text{ o-CH}(C_6F_5)_2); -151.7 \text{ ppm (m, } 2F, \text{ p-CH}(C_6F_5)_2); -159.5 \text{ ppm (m, } 4F, \text{ m-CH}(C_6F_5)_2).$ 

 $1H-NMR (C_6D_6): \delta = 6.2 ppm (s, 1H, CH).$ 

Beispiel 5: Synthese von Bis(3,5 bis(trifluoromethyl)anilin)methyalan (5)

5.0 ml Trimethylaluminium (2.1 M in Exxol, 10.5 mmol) werden in 30 40 ml Toluol vorgelegt und auf -40°C gekühlt. Zu dieser Lösung werden 4.8 g (21.0 mmol) 3,5 Bis(trifluoromethyl)anilinin 40 ml Toluol über einen Zeitraum von 45 Minuten zugetropft. Man rührt 15 Minuten bei -40 °C und läßt anschließend die Reaktionslösung auf Raumtemperatur erwärmen. Es wird vier Stunde bei Raumtemperatur nachgerührt. Die leicht trübe Lösung wird über eine G4-Fritte abfiltriert. Es resultiert eine gelbliche klare Lösung (0.13 M bezogen auf A1) von Bis(3,5 bis(trifluoromethyl)anilin)methyalan.

19F-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta = -61.5$  ppm (s, 12F, CF<sub>3</sub>).

1H-NMR ( $C_6D_6$ ):  $\delta = 5.5$  ppm (s, 1H, NH), 6.3 ppm (s, 2H, Ar-H), 7.2 ppm (s, 1H, Ar-H).

Beispiel 6: Synthese von Bis(nonanfluorodiphenyloxy)methyalan 45 (6)

WO 00/64906 PCT/EP00/03315

5.0 ml Trimethylaluminium (2.1 M in Exxol, 10.5 mmol) werden in 40 ml Toluol vorgelegt und auf -40°C gekühlt. Zu dieser Lösung werden 7.0 g (21.0 mmol) Nonafluorodiphenyl-1-ol in 40 ml Toluol über einen Zeitraum von 40 Minuten zugetropft. Man rührt 30 Minuten bei -40°C und läßt anschließend die Reaktionslösung auf Raumtemperatur erwärmen. Es wird einer Stunde bei Raumtemperatur nachgerührt. Die leicht trübe Lösung wird über eine G4-Fritte abfiltriert. Es resultiert eine klare Lösung (0.13 M bezogen auf A1) von Bis (nonanfluorodiphenyloxy)methyalan.

10 19F-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta = -134.0$  ppm (m, 2F, 2,2'-F); -137.2 ppm (m, 2F, 3, 3'-F); -154.6 ppm (m, 2F, 4, 4'-F); 157.0 ppm (m, 1F, 6-F); 161.7 (m, 2F, 5, 5'-F).

15 1H-NMR ( $C_6D_6$ ):  $\delta = -0.3$  ppm (s, 3H, CH<sub>3</sub>).

Allgemeine Beschreibung der Katalysatorherstellung und Polymerisations-durchführung

20 Herstellung des Katalysatorsystems:

Zu einer Lösung von 157 mg (250 µmol) Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4-phenyl-indenyl)-zirconiumdichlorid in 25 ml Toluol werden 1.25 ml Trimethylaluminium (2M in Toluol) gegeben und die Lösung 30 Minuten bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend werden 2 Äquivalente der entsprechenden Cokatalysatorsverbindung (500 µmol) zugetropft. Danach wird eine Stunde bei Raumtemperatur gerührt. Zu dieser Lösung werden portionsweise 10.0g SiO<sub>2</sub> (XPO2107, getrocknet bei 600 °C im Argonstrom) zugegeben. Man läßt 30 Minuten bei RT rühren und entfernt dann das Lösungsmittel im Ölpumpenvakuum. Es resultiert ein freifließendes Pulver. Zum Einschleusen in das Polymerisationssystem wird 1g des geträgerten Katalysatorsystems in 30 ml Exxol resuspendiert.

35 Polymerisationsdurchführung:

Parallel dazu wird ein trockener 16-dm3-Reaktor zunächst mit Stickstoff und anschließend mit Propylen gespült und mit 10 dm3 flüssigem Propen befüllt. Dann wurden 0.5 cm3 einer 20%igen Trii-40 sobutylaluminiumlösung in Varsol mit 30 cm3 Exxol verdünnt in den Reaktor gegeben und der Ansatz bei 30 °C 15 Minuten gerührt. Anschließend wurde die Katalysatorsuspension in den Reaktor gegeben. Das Reaktionsgemisch wurde auf die Polymerisationstemperatur von 60 °C aufgeheizt (4°C/min) und das Polymerisationssytem 1h 45 durch Kühlung bei 60 °C gehalten. Gestoppt wurde die Polymerisa-

tion durch Abgasen des restlichen Porpylens. Das Polymer wurde im Trockenschrank getrocknet.

Polymerisationsergebnisse

_
~

5							
	Katalysatorsystem hergestellt aus Bei- spiel:	1	2	3	4	5	6
10	Metallocenmenge [mg]	157	157	157	157	157	157
	Metallocen (μποl)	250	250	250	250	250	250
15	Cokatalysator (µmol)	500	500	500	500	500	500
	Einwaage SiO <sub>2</sub> [g]	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0
20	Auswaage SiO <sub>2</sub> [g]	10.19	10.20	10.18	10.35	10.22	10.30
,	Dauer (min)	60	60	60	60	60	60
25	PP (kg)	2.6	1.9	2.0	2.4	1.2	2.3
-	Aktivität <sup>1)</sup>	156	124	130	158	78	151

<sup>1)</sup> Aktivität: kg (PP) / g Metallocen  $\times$  h

30

35

#### Patentansprüche

1. Verbindung der allgemeinen Formel (I),

5

$$[(R^1) - X - M^1(R^3) - X - (R^2)]_k$$
 (I)

worin

- 10 R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> gleich oder verschieden sind und ein Wasserstoffatom, ein Halogenatom, eine borfreie C<sub>1</sub>-C<sub>40</sub>-kohlenstoffhaltige Gruppe wie C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-Alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-Halogenalkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-Alkoxy, C<sub>6</sub>-C<sub>20</sub>-Aryl, C<sub>6</sub>-C<sub>20</sub>-Halogenaryl, C<sub>6</sub>-C<sub>20</sub>-Aryloxy, C<sub>7</sub>-C<sub>40</sub>-Arylalky, C<sub>7</sub>-C<sub>40</sub>-Halogenarylalky, C<sub>7</sub>-C<sub>40</sub>-Halogenarylalky, C<sub>7</sub>-C<sub>40</sub>-Alkylaryl, C<sub>7</sub>-C<sub>40</sub>-Halogenalkylaryl oder eine Si(R<sup>4</sup>)<sub>3</sub>-Gruppe bedeutet,
- eine borfreie C<sub>1</sub>-C<sub>40</sub>-kohlenstoffhaltige Gruppe wie C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-Alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-Halogenalkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-Alkoxy,

  C<sub>6</sub>-C<sub>20</sub>-Aryl, C<sub>6</sub>-C<sub>20</sub>-Halogenaryl, C<sub>6</sub>-C<sub>20</sub>-Aryloxy,

  C<sub>7</sub>-C<sub>40</sub>-Arylalky, C<sub>7</sub>-C<sub>40</sub>-Halogenarylalky, C<sub>7</sub>-C<sub>40</sub>-Alkylaryl, C<sub>7</sub>-C<sub>40</sub>-Halogenalkylaryl,
- kann gleich oder verschieden zu R¹ und R², ein Wasserstoffatom, ein Halogenatom, eine C₁-C₄₀-kohlenstoffhaltige Gruppe wie C₁-C₂₀-Alkyl, C₁-C₂₀-Halogenalkyl, C₁-C₁₀-Alkoxy, C₆-C₂₀-Aryl, C₆-C₂₀-Halogenaryl, C₆-C₂₀-Aryloxy, Cȝ-C₄₀-Arylalky, Cȝ-C₄₀-Halogenarylalky, Cȝ-C₄₀-Alkylaryl, Cȝ-C₄₀-Halogenalkylaryl oder eine OSi(R⁴)₃-Gruppe bedeutet,
  - X gleich oder verschieden ein Element der Gruppe IV, V oder VIa des Periodensystems der Elemente oder eine NH-Gruppe bedeutet,
- $M^1$  ein Element der Gruppe IIIa des Periodensystems der Elemente bedeutet und
  - k eine natürliche Zahl von 1 bis 100 bedeutet und
  - 2. Verfahren zur Herstellung der Verbindung der Formel (I) gemäß Anspruch 1, worin eine der Verbindungen der Formel (II)

$$(R^5)_3Y$$
 (II)

45

40

worin



59  $\mathbb{R}^5$ ein Wasserstoffatom oder eine borfreie C1-C40-kohlenstoffhaltige Gruppe wie C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-Alkyl, C<sub>6</sub>-C<sub>20</sub>-Aryl, C7-C40-Arylalky, C7-C40-Alkylaryl oder Halogenatom sein kann,

5

Y Bor oder Aluminium ist

mit einer Verbindung (III) umgesetzt wird

 $(R^6)$   $X(R^1R^2)$  (III) 10

worin,

R<sup>1</sup>und R<sup>2</sup> die unter Formel (I) beschriebene Bedeutung haben, 15

> ein Sauerstoff, Schwefel oder eine NH-Gruppe ist, Х

> R6 Wasserstoff,  $C_1$ - $C_{40}$ -kohlenstoffhaltige Gruppe oder ein p-Toluolsulfonsäure-Rest ist.

20

- Katalysatorsystem enthaltend 3.
  - mindestens eine chemische Verbindung der Formel (I) gemäß A) Anspruch 1

25

- mindestens eine Übergangsmetallverbindung B)
- Katalysatorsystem gemäß Anspruch 3 zusätzlich enthaltend einen Träger.

30

- Verfahren zur Herstellung eines Polyolefins in Gegenwart ei-5. nes Katalysatorsystem nach Anspruch 3 oder 4.
- Verwendung eines Katalysatorsystems gemäß Anspruch 3 oder 4 zur Olefinpolymerisation. 35

 	 	 	 		 graduate of the state of the st
					•

•

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER IPC 7 C07F5/00 C07F5/02 B01J31/16

C08F4/642

C07F7/08 C07F5/06 C08F110/06 C08F4/643

B01J31/14

According to international Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

### B. FIELDS SEARCHED

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, CHEM ABS Data, PAJ

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 0 781 783 A (BASF AG) 2 July 1997 (1997-07-02) page 11 -page 13; example 14; table 12	1-3,5,6
X	EP 0 510 602 A (KANSAI PAINT CO LTD) 28 October 1992 (1992-10-28) page 2, line 34 -page 3, line 24 page 6, line 25 -page 7, line 20 Reference example 4 claims 1,2,7,20	1-3
X	EP 0 474 391 A (NIPPON OIL CO LTD) 11 March 1992 (1992-03-11) preparation of catalyst component A and inventive example 1 claims 1,3,5  -/	1,3-6

Further documents are listed in the continuation of box C.	Patent family members are listed in annex.
Special categories of cited documents:  "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance  "E" earlier document but published on or after the international filing date  "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)  "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means  "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention  "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.  "&" document member of the same patent family
Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
21 August 2000	30/08/2000
Name and mailing address of the ISA  European Patent Office, P.B. 5818 Patentiaan 2  NL – 2280 HV Rijswift  Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  Fax: (+31-70) 340-3016	Authorized officer  Gamb, V

10		CI/EP 00/03315
(Continu	cition) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT  Citation of document, with Indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 0 906 920 A (ATOCHEM ELF SA) 7 April 1999 (1999-04-07) claims 1,8,11	1,3-6
	ISHIHARA, KAZUAKI ET AL: "Reductive cleavage of chiral acetals using a new aluminum catalyst"  SYNLETT (1993), (2), 127-9,  XP000930003  page 127; table 1  page 128	1,2
(	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 1999, no. 03, 31 March 1999 (1999-03-31) & JP 10 316695 A (SUMITOMO CHEM CO LTD), 2 December 1998 (1998-12-02) abstract	1,3,5,6
X	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 1995, no. 10, 30 November 1995 (1995-11-30) & JP 07 173223 A (TOKUYAMA CORP), 11 July 1995 (1995-07-11) abstract	1,3,5,6
X	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 1997, no. 11, 28 November 1997 (1997-11-28) & JP 09 194521 A (IDEMITSU KOSAN CO LTD), 29 July 1997 (1997-07-29) abstract	1,3,5,6
X	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 1998, no. 01, 30 January 1998 (1998-01-30) & JP 09 255710 A (MITSUI PETROCHEM IND LTD), 30 September 1997 (1997-09-30) abstract	1,3,5,6
X	EP 0 653 443 A (SOLVAY) 17 May 1995 (1995-05-17) page 5, line 34 - line 40 examples 1-3,6-8 claims 1,3-5,15	1-6
X	NOETH, HEINRICH ET AL: "Alkoxyalanes and alkoxyaluminum borohydrides" Z. ANORG. ALLG. CHEM. (1968), 358(1-2), 44-66, XP002048656 page 45, reaction (6)	1,2

Category *	ation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT  Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P,X	EP 0 950 670 A (BAYER INC) 20 October 1999 (1999-10-20) claims 1,5,6,10,11	1-6



to ional Application No PCT/EP 00/03315

	ent document in search report		Publication date		Patent family member(s)	Publication date
EP	0781783	Α	02-07-1997	DE	59602084 D	08-07-1999
			. –	ES	2135157 T	16-10-1999
				JP	9291107 A	11-11-1997
				US	5908903 A	01 <b>-</b> 06-1999
EP	0510602	A	28-10-1992	JP	4323204 A	12-11-1992
				DE	69211757 D	01-08-1996
				DE	69211757 T	24-10-1996
				US	5328970 A	12-07-1994 
ΕP	0474391	A	11-03-1992	JP	2678396 B	17-11-1997
				JP	4100808 A	02-04-1992
				JP	2678397 B	17-11-1997
				JP	4108811 A	09-04-1992
				DE	69114087 D	30-11-1995
				DE	69114087 T	11-04-1996 
EP	0906920	A	07-04-1999	FR	2769245 A	09-04-1999
	<del>-</del> -			CA	2246003 A	02-04-1999
				CM	1214342 A	21-04-1999
				JP	11171911 A	29-06-1999
				МО	984568 A	06-04-1999
JP	10316695	A	02-12-1998	МОМЕ		
JP	07173223	A	11-07-1995	МОМЕ		
JP	09194521	A	29-07-1997	МОМЕ		
JP	09255710	A	30-09-1997	МОМЕ		
EP	0653443	A	17-05-1995	BE	1007698 A	03-10-199!
	JUUU-170			ĀT	162815 T	15-02-1998
				AU	7746094 A	18-05-199!
				BR	9404332 A	04-07-199!
				CA	2134938 A	0505199!
				CN	1106822 A	16-08-199
				DE	69408271 D	05-03-199
				DE	69408271 T	30-07-1998
				ES	2114657 T	01-06-1998
				FI	945197 A	05-05-199
				HU	71966 A	28-02-199
				JP	7188322 A	25-07-199
				NO	944194 A	05-05-199
				US	5604171 A	18-02-199
				ZA	9408434 A	29-06-199 
	0950670	A	20-10-1999	JP	11322834 A	26-11-199

# INTERNATIONALER REPHERCHENBERICHT

	$\overline{}$	
into	( )	≫ Aktenzeichen
PCT	[/EP	00/03315

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES IPK 7 C07F5/00 C07F5/02

B01J31/16

C08F4/642

C07F5/06 C08F4/643

C07F7/08 CO8F110/06 B01J31/14

Nach der internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

### B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 C07F B01J C08F

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendste Suchbegriffe)

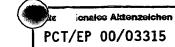
EPO-Internal, CHEM ABS Data, PAJ

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	EP 0 781 783 A (BASF AG) 2. Juli 1997 (1997-07-02) Seite 11 -Seite 13; Beispiel 14; Tabelle 12	1-3,5,6
X	EP 0 510 602 A (KANSAI PAINT CO LTD) 28. Oktober 1992 (1992-10-28) Seite 2, Zeile 34 -Seite 3, Zeile 24 Seite 6, Zeile 25 -Seite 7, Zeile 20 Reference example 4 Ansprüche 1,2,7,20	1-3
X	EP 0 474 391 A (NIPPON OIL CO LTD) 11. Mārz 1992 (1992-03-11) preparation of catalyst component A and inventive example 1 Ansprüche 1,3,5 -/	1,3-6

Weitere Veröffentlichungen eind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen	Sishe Anhang Patentfamille
<ul> <li>Basondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen:</li> <li>"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besondere bedeutsam anzusehen ist</li> <li>"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist</li> <li>"U veröffentlichung, die gesignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genammten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgaführt)</li> <li>"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Berutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht</li> <li>"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldsdatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist</li> </ul>	kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann nahellegend ist "&" Veröffentlichung, die Mitglied dereelben Patentfamilie ist
Datum des Abschlusses der internationalen Recherche  21. August 2000	Absandadatum dae Internationalan Recherchenbarichta 30/08/2000
Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL – 2280 HV Rijewijk Tel. (+31-70) 340–2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340–3016	Bevolimächtigter Bediensteter  Gamb, ∀

1





~4LAI mar	ung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN	
ategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht komm	enden Teile Betr. Anspruch Nr.
(	EP 0 906 920 A (ATOCHEM ELF SA) 7. April 1999 (1999-04-07) Ansprüche 1,8,11	1,3-6
(	ISHIHARA, KAZUAKI ET AL: "Reductive cleavage of chiral acetals using a new aluminum catalyst" SYNLETT (1993), (2), 127-9, XP000930003 Seite 127; Tabelle 1 Seite 128	1,2
X	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 1999, no. 03, 31. März 1999 (1999-03-31) & JP 10 316695 A (SUMITOMO CHEM CO LTD), 2. Dezember 1998 (1998-12-02) Zusammenfassung	1,3,5,6
K	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 1995, no. 10, 30. November 1995 (1995-11-30) & JP 07 173223 A (TOKUYAMA CORP), 11. Juli 1995 (1995-07-11) Zusammenfassung	1,3,5,6
x	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 1997, no. 11, 28. November 1997 (1997-11-28) & JP 09 194521 A (IDEMITSU KOSAN CO LTD), 29. Juli 1997 (1997-07-29) Zusammenfassung	1,3,5,6
X	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 1998, no. 01, 30. Januar 1998 (1998-01-30) & JP 09 255710 A (MITSUI PETROCHEM IND LTD), 30. September 1997 (1997-09-30) Zusammenfassung	1,3,5,6
x	EP 0 653 443 A (SOLVAY) 17. Mai 1995 (1995-05-17) Seite 5, Zeile 34 - Zeile 40 Beispiele 1-3,6-8 Ansprüche 1,3-5,15	1-6
X	NOETH, HEINRICH ET AL: "Alkoxyalanes and alkoxyaluminum borohydrides" Z. ANORG. ALLG. CHEM. (1968), 358(1-2), 44-66, XP002048656 Seite 45, Reaktion (6)	1,2
	-/	1

	ung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN	Betr. Anspruch Nr.
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Dou. Anopruch Nr.
P,X	EP 0 950 670 A (BAYER INC) 20. Oktober 1999 (1999-10-20) Ansprüche 1,5,6,10,11	1-6

## INTERNATIONAL

RECHERCHENBERICHT

nales Aktenzeichen
PCT/EP 00/03315

	scherchenberich rtes Patentdokum		Datum der V röffentlichung	Mitglied(er) d r Patentfamilie	Datum der V röffentlichung
FP	0781783	A	02-07-1997	DE 59602084 D	08-07-1999
	0,01,03	Α	02 07 1337	ES 2135157 T	16-10-1999
				JP 9291107 A	11-11-1997
				US 5908903 A	01-06-1999
EP	0510602	A	28-10-1992	JP 4323204 A	12-11-1992
				DE 69211757 D	01-08-1996
				DE 69211757 T	24-10-1996
				US 5328970 A	12-07-1994
EP	0474391	A	11-03-1992	JP 2678396 B	17-11-1997
				JP 4100808 A	02-04-1992
				JP 2678397 B	17-11-1997
				JP 4108811 A	09-04-1992
				DE 69114087 D	30-11-1995
				DE 69114087 T	11-04-1996 
EP	0906920	A	07-04-1999	FR 2769245 A	09-04-1999
				CA 2246003 A	02-04-1999
				CM 1214342 A	21-04-1999
				JP 11171911 A	29-06-1999
				NO 984568 A	06-04-1999
JP	10316695	A	02-12-1998	KEINE	
JP	07173223	A	11-07-1995	KEINE	
JP	09194521	A	29-07-1997	KEINE	
JP	09255710	A	30-09-1997	KEINE	
EP	0653443	A	17-05-1995	BE 1007698 A	03-10-1995
				AT 162815 T	15-02-1998
				AU 7746094 A	18-05-1995
				BR 9404332 A	04-07-1995
				CA 2134938 A	05-05-1995
				CN 1106822 A	16-08-1995
				DE 69408271 D	05-03-1998
				DE 69408271 T	30-07-1998
				ES 2114657 T	01-06-1998
				FI 945197 A	05-05-1995
				HU 71966 A	28-02-1996
				JP 7188322 A	25-07-1995
				NO 944194 A	05-05-1995
				US 5604171 A	18-02-1997
				ZA 9408434 A	29-06-1995
	0950670	A	20-10-1999	JP 11322834 A	26-11-1999